

LEHRBUCH  
DER  
PHYSIKALISCHEN CHEMIE

VON

DR. KARL JELLINEK,  
PRIVATDOZENT AN DER KGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE DANZIG

---

VIER BÄNDE. ERSTER BAND

DIE LEHRE VON DEN AGGREGATZUSTANDEN (I. TEIL)

MIT 81 TABELLEN, 253 TEXTABBILDUNGEN UND 4 BILDNISSEN



STUTTGART  
VERLAG VON FERDINAND ENKE  
1914

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten

Copyright 1914 by Ferdinand Enke, Publisher, Stuttgart



SEINER EXZELLENZ

HERRN O. D. CHWOLSON

ORD PROFESSOR AN DER KAISERL UNIVERSITÄT ZU ST PETERSBURG

WIDMET DIESES WERK

IN HERZLICHER VEREHRUNG

DER VERFASSEN



## Vorwort zum ganzen Werk.

An einheitlichen, umfassenden Lehrbüchern der physikalischen Chemie existiert bis heute nur ein einziges, es ist dies das grundlegende und ausgezeichnete Lehrbuch der allgemeinen Chemie von W Ostwald. Die weitverbreiteten und vorzüglichen Lehrbücher von W Nernst und J H van't Hoff haben einen viel geringeren Umfang und verfolgen dementsprechend ein wesentlich anderes Ziel. In den genannten Werken wird vor allem die chemische Seite der physikalischen Chemie betont.

Dem physikalischen Chemiker werden nun von der anorganischen und organischen Chemie die einzelnen chemischen Individuen, an denen er seine Untersuchungen vornehmen kann, geliefert, während er die befruchtenden, großzügigen Ideen, nach denen er sein Gebiet bearbeitet, der Physik entlehnt. Die Physik hat seit dem Erscheinen der 2. Auflage von Ostwalds grundlegendem Werk (Anfang der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts) außerordentlich große Fortschritte gemacht und radikale Umwälzungen erfahren. Es genügt, an die Radioaktivität und Elektronik, an die moderne Atomistik, die Strahlungs- und Quantenlehre sowie das Einsteinsche Theorem zu erinnern. Aus diesen großen Entdeckungen ergibt sich die Notwendigkeit einer Neuorientierung der meisten Gebiete der physikalischen Chemie. Es erscheint also eine Neubearbeitung des physikalisch-chemischen Wissensgebietes unter Voranstellung und energischer Betonung der befruchtenden physikalischen Prinzipien zeitgemäß und eine noch engere Verknüpfung der beiden Schwesterswissenschaften Chemie und Physik möglich. Während die früheren Lehrbücher wohl ausnahmslos die Titel Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Lehrbuch der theoretischen Chemie usw. führen, wird jetzt der Titel Lehrbuch der physikalischen Chemie immer mehr berechtigt.

In dem vorliegenden Werke soll nicht jedes einzelne Detail des physikalisch-chemischen Wissensgebietes gebracht werden, sondern nur das Typische soll unter möglichster Hervorhebung der großen Gesichtspunkte vorgeführt werden, es soll nicht die Fülle des Stoffes eindruckend wirken, der Stoff soll vielmehr durch wenige grundlegende Prinzipien gemeinert werden. Es handelt sich also nicht um ein Handbuch, sondern um ein allerdings ausführliches Lehrbuch der physikalischen Chemie. Es schwebt dem Verfasser als Ideal vor, das vorliegende Werk einerseits im Sinne der auf das Prinzipielle und Anschauliche gehenden

Dr. W. Neerst-Behn, dessen Institut heute das Zentrum physikalisch-chemischer Forschung bildet, durchzuführen, und es anderseits im Sinne des pädagogisch vorbildlichen Lehrbuchs der Physik von Prof. Dr. O. D. Chwolson-St. Petersburg, dem der Verfasser das vorliegende Werk widmen durfte, sowie der didaktisch ausgezeichneten Arbeiten von Prof. Dr. A. Hofler-Wien und endlich der Bestrebungen der Unterrichtskommission der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte zu gestalten. Wenn das Werk sich auch nicht allein an den geistigsten Studenten, sondern ebenso an den Forscher wendet, so können trotzdem pädagogische Gesichtspunkte weitgehend berücksichtigt werden, da auch der Forscher bei der großen Ausdehnung, die die Wissenschaft zurzeit angenommen hat, sich auf vielen Gebieten als Lernender verhalten muß. Es werden daher im folgenden in allen Kapiteln stets zuerst die wichtigsten experimentellen Methoden möglichst an Hand zahlreicher Abbildungen von musterhaften Versuchsanordnungen der tüchtigsten Forscher erläutert, sodann die gewonnenen Resultate in möglichst vielen Fällen graphisch dargestellt, sowie eine Vorstellung von der Genauigkeit der Zahlengrößen durch Tabellen erzeugt, deren Zahlendaten im allgemeinen in ihrer letzten Stelle unsicher, in ihrer vorletzten Stelle dagegen völlig sicher sind. An die Darlegung der empirisch gewonnenen Daten schließt sich dann die theoretische Behandlung an, bei der stets von den Elementen der Differential- und Integralrechnung Gebrauch gemacht wird. Diese Elemente können heute als allgemein bekannt vorausgesetzt werden, während etwa hier und da erforderliche höhere mathematische Kenntnisse an Ort und Stelle entwickelt werden. Ebenso ist natürlich auch eine Kenntnis der Grundzüge der Chemie und Physik für das Verständnis des Werkes Voraussetzung.

Der Stoff des ganzen Werkes gliedert sich in eine einleitende Betrachtung über einige Grundprinzipien der physikalischen Chemie, sowie in die folgenden auf 4 Bände sich verteilenden vier Bücher:

1. Buch (Bd. I und II) Die Lehre von den Aggregatzuständen (reine Stoffe und verdünnte Lösungen der Nichtelektrolyte)

2. Buch (Bd. III) Die Lehre vom Aufbau der Materie (Weltäther, Elektronen, Ionen, Atome und Moleküle)

3. Buch (Bd. IV) Die Lehre von den Umwandlungen der Materie (chemische Statik und Kinetik)

4. Buch (Bd. IV) Die Lehre von den Umwandlungen der Energie (Mechanochemie, Thermochemie, Magnetochemie, Elektrochemie, Photochemie)

Es ist selbstverständlich, daß der Verfasser bei der Bearbeitung eines so großen Wissensgebietes auf älteren Werken fußen muß. Es

wird sich hierbei auf dem Gebiete der Physik hauptsächlich um das von A. Winkelmann herausgegebene Handbuch der Physik, sowie um die Lehbücher von O. D. Chwolson und von Müller-Pouillet-Pfaundler handeln, während auf dem Gebiet der physikalischen Chemie hauptsächlich die Werke von W. Ostwald, W. Neerst und J. H. van't Hoff sowie die von Sir William Ramsay herausgegebenen Textbooks of Physical Chemistry in Betracht kommen. Ferner ist es selbstverständlich, daß sich der Verfasser bezüglich der experimentellen Methodik auf das von A. Stahle herausgegebene Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie sowie auf die bekannten Praktikumsbücher von F. Kohlrausch und Ostwald-Luther-Druker, bezüglich der Zahlendaten auf die physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Bornstein-Roth, endlich bezüglich des Kurvenmaterials auf F. Auerbach, Physik in graphischen Darstellungen, stützt.

Was die systematische Berücksichtigung der gesamten Bücher- und Zeitschriftenliteratur anlangt, so ist natürlich ein Zurückgehen auf die Originalarbeiten etwa bis zur Zeit der Aufstellung des ersten Energieprinzips (ca. 1850) nicht möglich und auch nicht notwendig. Im großen und ganzen dürfte es für die beiden ersten Bücher des vorliegenden Werkes genügen, auf das Winkelmannsche Handbuch sowie die Lehbücher der Physik von Chwolson und Müller-Pouillet-Pfaundler zurückzugehen, und erst von den Erscheinungsjahren der letzten Auflagen dieser Werke ab die von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft herausgegebenen Fortschritte der Physik zu Hilfe zu nehmen. Bei den beiden letzten Büchern des Werkes werden sich als Literaturquellen hauptsächlich das Ostwaldsche Lehrbuch und das Chemische Zentralblatt hinzugesellen. Auf die geschilderte Weise wird es hoffentlich möglich sein, die Zahl von wichtigen Arbeiten, die trotz aller Sorgfalt übersehen werden, auf ein Minimum zu reduzieren. Die Zitierung der Literatur soll eine möglichst weitgehende sein, jedoch nur die wichtigsten Arbeiten sollen des näheren besprochen werden.

Das Ziel des vorliegenden Werkes kann nur das sein, zu zeigen, wie die moderne exakte Naturwissenschaft oder, besser gesagt, der Geist großer exakter Naturforscher imstande ist, das Chaos der physikalischen und chemischen Erscheinungen allmählich immer mehr in einen Kosmos zu verwandeln, d. h. die Vielheit der Erscheinungen auf eine Einheit zurückzuführen. Als Symbole für diese Zielrichtung glaubte der Verfasser keine besseren finden zu können als die Porträts solcher großen Physiker und Chemiker des 19. Jahrhunderts, die sich durch eine besondere Schärfe und Weite des Blicks von allen übrigen Forschern abheben.

Danzig, den 1. Mai 1914

Karl Jellinek.

## Vorwort zum ersten Band.

Der vorliegende erste Band umfaßt eine physikalisch-chemische Bibliographie, eine allgemeine Einleitung, eine Betrachtung über einige Grundprinzipien der physikalischen Chemie sowie die Lehre vom gasförmigen und flüssigen Aggregatzustand reiner Stoffe. Der zweite Band, der im Manuskript fertig ist und im Herbst dieses Jahres zur Ausgabe gelangt, enthält die Lehre vom flüssigen und festen Aggregatzustand reiner Stoffe und die Lehre von den verdünnten Lösungen der Nichtelektrolyte. Band I und II umfassen also das erste Buch des gesamten Werkes (s. S. VIII).

Die Bibliographie dürfte manchem willkommen sein, weil sie einen Überblick über die wichtigste physikalisch-chemische Buch- und Zeitschriftenliteratur bietet. Um von vornherein eine größere Beweglichkeit zu haben, werden zunächst in Kürze einige Grundprinzipien der physikalischen Chemie besprochen, die erst später ausführlich behandelt werden. So werden bereits hier die Grundgesetze der Stochiometrie gebracht, wenn auch alles Nähere über Atom- und Molekulargewichtsbestimmungen erst im zweiten Buch (Bd. III. Aufbau der Materie) besprochen wird. Es werden dann weiter die drei Grundprinzipien der Thermodynamik in großen Zügen entwickelt, wenn auch die beiden letzten Prinzipien erst im Laufe des ganzen Werkes in ihrer vollen Wichtigkeit erkannt werden können.

Die Lehre von den Aggregatzuständen gliedert sich, wie bereits erwähnt, in die Lehre von den Aggregatzuständen reiner Stoffe und in die von den verdünnten, homogenen und heterogenen (kolloidalen) Lösungen von Nichtelektrolyten. Der Zustand in verdünnter Lösung kann in gewissem Sinne als ein eigener Aggregatzustand angesehen werden und wird zweckmäßig möglichst am Anfang eines Lehrbuchs behandelt werden. Eine systematische Besprechung der Mischungen beliebiger Konzentration kann erst in der chemischen Gleichgewichtslehre erfolgen.

In dem ganzen ersten Buch (Bd. I u. II. Lehre von den Aggregatzuständen) werden die elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften reiner Stoffe und verdünnter Lösungen nicht berücksichtigt. Sie bleiben dem zweiten Buche (Bd. III) vorbehalten, in welchem

Elektronen, Magnetonen und Ionen sowie die Vorgänge im Weltether (insbesondere die Strahlungserscheinungen im weitesten Sinne) behandelt werden. In dieses zweite Buch sind auch alle genaueren Erörterungen über die Moleküle und Atome als Bausteine der Materie verwiesen. Es wird also nicht nur alles Nähere über Molekular- und Atomgewichtsbestimmungen, wie erwähnt, ebendasselbst gebracht, sondern es werden auch hier erst die Fragen der Assoziation in allen Aggregatzuständen, der atomaren und molekularen Kräfte, der Molekül- und Atommodelle, des Zusammenhangs zwischen der chemischen Konstitution und den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe usw. erörtert. In systematischer Weise sind diese Erörterungen erst nach Einführung des Elektronenbegriffs möglich.

Im Detail gliedert sich die Lehre von den Aggregatzuständen reiner Stoffe in die Lehre vom gasförmigen Zustand, in die des Uebergangs vom gasförmigen zum flüssigen sowie in die vom flüssigen Zustand selbst, die im vorliegenden ersten Band behandelt sind <sup>1)</sup>, und in die Lehre vom fluiden und festen Zustand, die in dem zweiten Band gebracht werden. Während im ersten Band der gasförmige und flüssige Zustand hauptsächlich empirisch und getrennt betrachtet werden, und dabei z. B. die van der Waalssche Theorie hier nur in ganz vorläufiger Weise behandelt wird, tritt im zweiten Band eine einheitliche Behandlung der Gase und Flüssigkeiten vom Gesichtspunkt des fluiden Zustandes ein. Um den Lesern bereits einen Ueberblick über den im Manuskript fertig vorliegenden zweiten Band zu geben, seien die Ueberschriften der wichtigsten Kapitel dieses Bandes, der den gleichen Umfang wie der erste hat, gegeben.

#### Der fluide Aggregatzustand.

- a) Betrachtung der verschiedenen Zustandsgleichungen für den fluiden Zustand
  - I Die nicht reduzierte van der Waalssche Zustandsgleichung für den ganzen fluiden Zustand, wobei  $\tau$  und  $b$  als mit Temperatur und Volumen invariabel angesehen werden
  - II Die reduzierte van der Waalssche Zustandsgleichung und das Theorem der übereinstimmenden Zustände
  - III Das Theorem der übereinstimmenden Zustände auf Grund einer unbestimmten reduzierten Zustandsgleichung
  - IV Veränderungen an der van der Waalsschen Zustandsgleichung und andere Zustandsgleichungen
- β) Erklärungsversuche für die Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf (Kapillariätstheorie)
- γ) Erklärungsversuche für die Verdampfungserscheinungen

---

<sup>1)</sup> Siehe auch die Ergänzungen und Berichtigungen am Schluß des 1. Bandes.

- 3) Betrachtung der kritischen Erscheinungen vom Standpunkt der Fluiditätstheorie
- 4) Spezifische Wärmen flüider Stoffe
- 5) Innere Reibung und Wärmeleitung flüider Stoffe
- 6) Absolute Zahlenangaben für molekulare Größen

#### Der feste Aggregatzustand.

- 1) Grundlagen der Kristallographie
- 2) Weitere experimentelle und thermodynamische Behandlung des festen Aggregatzustandes
- 3) Kinetische Theorie des festen Aggregatzustandes
- 4) Verhältnis des festen (kristallisierten) Zustandes zum flüiden (flüssigen und gasförmigen)

#### Lehre von den verdünnten Lösungen.

- 1) Homogene Lösungen (gasförmige, flüssige, feste)
- 2) Heterogene (kolloidale) Lösungen (Brownische Bewegung und Schwankungen)

Ein in sich abgeschlossenes Bild der Lehre von den Aggregatzuständen wird sich also erst beim Vorliegen des im Herbst erscheinenden zweiten Bandes ergeben

Zum Schluß mochte ich noch Herrn Dr.-Ing. M. W. Neufeld-Charlottenburg, der an der anleitenden Bibliographie freundlichst mitarbeitete, sowie Herrn Bibliothekar Dr. P. Trommsdorff-Danzig für lebenswürdige bibliothekarische Unterstützung herzlichst danken. Besonderen Dank schulde ich ferner dem Verleger, Herrn Dr. Alfred Enke-Stuttgart, der allen meinen Wünschen in der lebenswürdigsten Weise entgegenkam. Endlich mochte ich es auch nicht unterlassen, meinem lieben Bruder, und chem. Ernst Jellinek, sowie meiner lieben Frau für ihre Mithilfe an der technischen Seite des Bandes meinen besten Dank zu sagen.

Danzig, den 1. Mai 1914

Karl Jellinek



# Inhaltsübersicht des ersten Bandes.

	Seite
<b>Bibliographisches, Literatur, Abkürzungen und Formelzeichen XVII—XXXVI</b>	
<b>Einleitung</b>	1—12
1 Das Werk und das Werkzeug des exakten Naturforschers	1
2 Die Beziehungen zwischen Physik, Chemie und physikalischer Chemie	9
<b>Einige Grundprinzipien der physikalischen Chemie</b>	18—159
I Die allgemeinsten chemischen (materiellen) Gesetze	18—52
a) Grundgesetze der Stöchiometrie Atomtheorie	18
1 Elemente und Verbindungen 18 2 Das absolute Maßsystem, die Einheiten von Raum, Zeit, Kraft, Masse und Gewicht 16 3 Das Gesetz von der Erhaltung des Gewichts 19 4 Das Gesetz der konstanten Proportionen 21 5 Das Gesetz der multiplen Proportionen 22 6 Das Gesetz der Verbindungsgewichte 22 7 Die Erklärung der stöchiometrischen Grundgesetze durch Daltons Atomtheorie 24	
b) Die Gesetze der idealen Gase	26
1 Formel, Temperatur, Druck, Boyle-Mariottesches Gesetz 26	
2 Das Gay-Lussac-Charles'sche Gesetz, Absolute Temperatur 32	
3 Das vereinigte Gasgesetz (Gesetz von Boyle-Mariotte-Gay-Lussac-Charles) 37 4 Normalgewicht, Gaskonstante R Die allgemeine Gasgleichung 41 5 Das Daltonsche Gesetz der Additivität der Gaspartialdrucke 42 6 Das Gay-Lussac-Humboldt'sche Gesetz der einfachen Volumverhältnisse 42	
c) Die Molekulatheorie	48
1 Prinzip von Avogadro (und Ampère) 43 2 Molekulargewicht und Dichte 45 3 Verhältnis von Molekulargewicht zu Atomgewicht 47	
II Die allgemeinsten physikalischen (thermodynamischen) Gesetze	53—159
a) Der Satz von der Erhaltung der Energie (erster Hauptsatz der Thermodynamik, Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile erster Art)	
1 Begriff der Arbeit und Energie Verschiedene Arten von Energie Erhaltungsgesetz 53 2 Die Wärmeenergie, die Kalorie,	

das mechanische Wärmeäquivalent 61 3 Die spezifischen Wärmen eines idealen Gases 64 4 Kinetische Deutung des idealen Gasgesetzes 69

Der Satz von der Vermehrung der Entropie (zweiter Hauptsatz der Thermodynamik, Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art)

1 Die Arbeitsleistung eines idealen Gases bei isothermer und reversibler Expansion, der Arbeitsverbrauch bei isothermer und reversibler Kompression 83 2 Reversibler und irreversibler Carnotscher Kreisprozeß ohne adiabatische Zustandsänderungen 87 3 Reversibler Carnotscher Kreisprozeß mit adiabatischen Zustandsänderungen 94 4 Einführung des zweiten Hauptsatzes 100 5 Die absolute thermodynamische Temperaturskala Der absolute Nullpunkt der Temperatur 105 6 Zusammenfassung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik für einen beliebigen physikalischen oder chemischen, isothermen und reversiblen endlichen Vorgang in Form der Helmholtzschen Gleichung 108 7 Genaue Betrachtung der reversiblen und irreversiblen Prozesse 120 8 Integration der Ausdrücke von der Form  $Xdx + Ydy$ , wo sowohl  $X$  als  $Y$  Funktionen von zwei unabhängig veränderlichen Größen  $x$  und  $y$  sind, zwischen bestimmten Grenzen 123 9 Anwendung des ersten Hauptsatzes auf unendlich kleine Zustandsänderungen 132 10 Begriff der Entropie eines physikalisch und chemisch homogenen Körpers 135 11 Mögliche Entropieänderungen eines beliebigen gegen Wärmeaustausch isolierten Körpers 143 12 Begriff der Entropie eines Systems von Körpern 145 13 Freie Energie und thermodynamisches Potential 151 14 Die charakteristischen unabhängigen Variablen für die Entropie, die freie Energie und das thermodynamische Potential 156

c) Das Neinstsche Wärmetheorem (dritter Hauptsatz der Thermodynamik, Unmöglichkeit der Erreichung des absoluten Nullpunktes) 158

Erstes Buch Die Lehre von den Aggregatzuständen 160 ff

Experimentelle, thermodynamische und kinetische Behandlung der Aggregatzustände reiner Stoffe 160 ff

A. Der gasförmige Aggregatzustand 160—181

a) Verhalten der Gase im verdünnten Zustand 160—1915

1 Dichte der verdünnten Gase 160

2 Experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärmen bzw Molekularwärmen der verdünnten Gase 161

Bestimmung von spezifischen Wärmen bzw Molekulärwärmen bei konstantem Druck ( $c_p$  bzw  $C_p$ ) 165 Bestimmung von spezifischen Wärmen bzw Molekulärwärmen bei konstantem Volumen ( $c_v$  bzw  $C_v$ ) 182. Bestimmung von  $c_p/c_v$  bzw  $C_p/C_v$  190

3 Kinetische Theorie der verdünnten Gase, sofern sie nicht den Begriff der freien Weglänge benötigt 206

a) Das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz	207
b) Strengere Ableitung der Gasgesetze aus der kinetischen Theorie	230
c) Begriff des Freiheitsgrades, Rotationen von Gasmolekülen, Schwingungen von Atomen in Gasmolekülen, Satz von der gleichmäßigen Verteilung der Wärmeenergie auf die einzelnen Freiheitsgrade eines Moleküls im stabilen Zustand	232
d) Theorie der spezifischen Wärmen von verdünnten Gasen	239
4 Entropie der verdünnten Gase und ihre statistisch-kinetische Deutung. Der Kern des zweiten Hauptsatzes	
a) Thermodynamische Ableitung der Entropieformel	264
b) Statistisch-kinetische Ableitung der Entropieformel	266
c) Der Kern des zweiten Hauptsatzes	281
5 Kinetische Theorie der verdünnten Gase unter Benutzung des Begriffs der freien Weglänge. Experimentelles zur inneren Reibung und Wärmeleitung der verdünnten Gase	287
a) Stoßzahl und freie Weglänge der Moleküle eines verdünnten Gases	287
b) Innere Reibung der verdünnten Gase	293
c) Wärmeleitung der verdünnten Gase	308
ß) Verhalten der Gase im ganz verdünnten Zustand	315—338
1 Apparate zur Herstellung von Gasverdünnungen	315
2 Manometer zur Messung kleiner Gasdrücke	321
3 Die exakte Erfüllung der Gasgesetze im verdünnten und sehr verdünnten Zustand	326
4 Erscheinungen in ganz verdünnten Gasen, die mit der freien Weglänge zusammenhängen, innere Reibung, Wärmeleitung	328
γ) Verhalten der Gase im verdichteten Zustand	334—431
1 Die van der Waals'sche Zustandsgleichung der komprimierten Gase	334
a) Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz	334
b) Abweichungen vom Gay-Lussac'schen Gesetz	334
c) Kinetische Ableitung der van der Waals'schen Zustandsgleichung für komprimierte Gase	365
d) Diskussion der van der Waals'schen Gleichung für den verdichteten Gasezustand	382
2 Der Joule-Thomson Effekt	392
3 Weitere Eigenschaften der komprimierten Gase	409
a) Dichte	409
b) Spezifische Wärmen bzw. Molekulärwärmen der komprimierten Gase	409
c) Innere Reibung	431

<b>B. Uebergang von dem gasförmigen Aggregatzustand in den flüssigen Aggregatzustand (Kondensation der Gase)</b>	432—458
1 Vorbemerkungen über einige Eigenschaften der Flüssigkeiten	432
2 Die für die Verflüssigung einzuhaltenden Bedingungen	435
3 Die Verflüssigung der Gase ohne Anwendung des Joule-Thomson Effektes	456
4 Die Verflüssigung der Gase mit Anwendung des Joule-Thomson Effektes	456

	Seite
<b>Der flüssige Aggregatzustand</b>	469—711
1 Dichte und spezifisches Volumen der Flüssigkeiten	469
2 Die Kompressibilität der Flüssigkeiten	489
3 Die thermische Ausdehnung der Flüssigkeiten	512
4 Die spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten	531
a) Wahre spezifische Wärmen der Flüssigkeiten 531    b) Mittlere spezifische Wärmen der Flüssigkeiten 554	
5 Die innere Reibung der Flüssigkeiten	555
6 Die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeiten	593
7 Die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten	600
8 Verdampfen der Flüssigkeiten	631
Dampfspannung der Flüssigkeiten, statische Methode 635, dy- namische Methode 645, isotherme Methode 659, Mitführungsmethode 659, Kondensations- und Verdampfungswärme 666, Thermodynamisches zum Verdampfungsvoigang, Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur 680, Abhängigkeit der Dampfspannung vom Druck 691, Abhängigkeit der Dampfspan- nung von der Oberflächencrümmung 694	
9 Bestimmung der kritischen Daten	697
Beichtigungen und Ergänzungen	712
Register	718

# Bibliographisches<sup>1)</sup>, Literatur<sup>2)</sup>, Abkürzungen und Formelzeichen.

Mitbearbeitet von

Dr.-Ing. Martin W. Neufeld, Charlottenburg

## 1. Bibliographien

(manche auch mit biographischen Daten, siehe daher auch Biographien)

C. G. Kayser's Vollständiges Bucher Lexikon Ein Verzeichnis der seit dem Jahre 1750 im deutschen Buchhandel erschienenen Bücher und Landkarten. Leipzig, Chr. H. Tauchnitz (erscheint seit 1834, faßt in je 2 Bänden stets 4 Jahre zusammen)

Hinrichs' Halbjahrs Katalog der im deutschen Buchhandel erschienenen Bücher, Zeitschriften, Landkarten usw. (seit 1798), herausgeg. u. verlegt von der J. C. Hinrichs'schen Buchhandlung, Leipzig (Die Halbjahrskataloge werden seit 1851 zu Fünfjahrs katalogen zusammengefaßt)

Wöchentliches Verzeichnis der erschienenen und der vorbereiteten Neuigkeiten des deutschen Buchhandels (seit 1842), herausgeg. u. verlegt von der J. C. Hinrichs'schen Buchhandlung, Leipzig (mit Monatsregister)

Literarischer Ratgeber, herausgeg. durch Ferd. Avenarius vom Dürerbund, Georg D. W. Callwey, München 1912 (Siehe auch den Literarischen Jahresbericht des Dürerbundes)

British Museum, Catalogue of printed books, 74 Vol., London 1881 ff., Supplements 13 Vol., London 1900 ff. (Siehe besonders unter „Academies“ und „Periodical Publications“ die Literatur der gelehrten Gesellschaften und Zeitschriften)

Subject Index of the Modern Works added to the Library of the British Museum in the years 1881—1900 (3 Bde.), 1901—1905 (1 Bd.) ff., London

Catalogue of scientific papers, Compiled and published by the Royal Society of London, 12 Vol., London 1867 ff. (Literatur von 1800 ab)

The Publishers' Circular and Booksellers' Record (wöchentlich seit 1837), London, 19 Adam Street, Strand

H. O. Bolton, A catalogue of scientific and technical periodicals (1665—1895), 2. Aufl. Washington Smithsonian Institution 1897

The Publishers' Weekly, The American book trade journal (seit 1852), New York mit Annual Catalogue (Zusammenfassung der Neuerscheinungen nach Jahren)

J. M. Quérard, La France littéraire, ou dictionnaire bibliographique des savants qui ont écrit en français, plus particulièrement pendant les XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles 12 Vol., Paris, Fumou Didot 1827—1864

J.-M. Quérard, La littérature française contemporaine, XIX<sup>e</sup> siècle (1827—1849) 6 Vol., Paris, Delaroque année 1842—1857

O. Lorenz, Catalogue général de la librairie française (Literatur seit 1840), Paris, D. Jordell 1867 ff.

Bibliographie Mensuelle de la France (seit 1812) mit dem Catalogue annuel de la librairie française, Paris, Faubourg Poissonnière 9

<sup>1)</sup> Als Führer zur Benutzung von Bibliotheken sei wärmstens empfohlen H. Fuchsels, Wie benutzt man die Universitätsbibliothek, Leipzig, Ernst Wiegandt 1913 (Preis 50 Pf.) Siehe auch R. F. Arnold, Allgemeine Buchkunde, Straßburg, K. J. Trubner 1910

<sup>2)</sup> Die Literaturzusammenstellung berücksichtigt im allgemeinen bis 1. April 1913 erschienene Werke. Sie ist systematisch geordnet.

Bibliographie de la France, journal général de l'imprimerie et de librairie publié sur les Documents fournis par le Ministère de l'intérieur (Erscheint wöchentlich) 102 Jahrg 1913, Paris, Boulevard Saint Germain 117

F. Dannemann, Naturwissenschaften, Teil II von Kritische Bücherkunde der deutschen Bildung, Weimar, Alex Duncker's Verlag 1913

Technische Asakunft, Monatsschrift des Internationalen Institutes für Technobibliographie (seit 1909) Bibliographischer Zentralverlag Berlin (Enthalt Bibliogr d Maschinentechnik, d Elektrotechnik, d Bautechnik, d Berg- u Hüttenotechnik, d chemischen Technik, d Militär und Marinetechnik u d Technik [Supplement])

## 2. Verzeichnisse von Hochschulschriften.

Jahres Verzeichnis der an den Deutschen Universitäten (seit 1885) erschienenen Schriften, Berlin, Behrend u Co 1887 ff

Bibliographischer Monatsbericht über neu erschienene Schul und Universitätschriften (seit 1893), herausgeg von Gustav Fock, Leipzig 1893 ff

Jahresverzeichnis der Schweizerischen Universitätschriften seit 1906 (seit 1909/10 auch Hochschulschriften) Basel, B Schwabe u Co

Verzeichnis der französischen Doktorarbeiten in Physik während des 19. Jahrhunderts, Journal de Physique [4], 2, 573—591 (1903)

Bibliographie der an den deutschen technischen Hochschulen erschienenen Doktor-Ingenieur-Dissertationen in sachlicher Anordnung 1900—1910 Bearbeitet von Carl Walther Berlin 1913 in Kommission bei J Springer

Verzeichnis der an den Deutschen Technischen Hochschulen erschienenen Schriften, herausgeg von der Bucherei der Kgl Techn Hochschule in Danzig [Dr P Thommsdorff] (erscheint demnächst)

## 3 Nachrichten über gelehrte Anstalten

Minerva, Handbuch der gelehrten Welt, bearbeitet von Dr G Ludtke und J Bengel 1 Bd Die Universitäten und Hochschulen usw, ihre Geschichte und Organisation Straßburg bei Karl J Trübner 1911 2 Bd ist im April 1913, noch nicht erschienen

Minerva, Jahrbuch der gelehrten Welt, begründet von Dr R Kukula und Dr K Trübner, 22 Jahrg 1912/13, Straßburg bei Karl J Trübner 1913

Who's who year book (erscheint seit 1908, enthält u. a ein Verzeichnis aller Universitäten der Erde), London, A u Ch Black

Annuaire international des sociétés savantes par Henri Delaunay, Paris, A. La bure 1903

Deutscher Universitäts Kalender, I Teil Die Universitäten im Deutschen Reiche, 2 Teil Die Universitäten im benachbarten Auslande (erscheint seit 1872 alle Semester), Leipzig, J A Barth

Kalender der Technischen Hochschulen Deutschlands, Österreichs und der Schweiz (erscheint jährlich seit 1908), Leipzig, J A Barth

## 4. Vorlesungs-Verzeichnisse

der Universitäten, Technischen und Fach Hochschulen von Deutschland, Deutsch Österreich und der Schweiz (erscheint seit 1890 jedes Semester), München, Akademischer Verlag

## 5. Biographien

(manche mit bibliographischen Daten, siehe daher auch Bibliographien)

J C Poggendorff, Biographisch Literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften, Leipzig, J A Barth Bd I u II (die Zeit bis 1858 um fassend) 1863 Bd III, herausgeg von B W Feddersen und A J von Oettingen (1858 bis 1883), 1898 Bd IV, herausgeg von A J v Oettingen (1883—1904) 1904

Wer ist's, Zeitgenossenlexikon, herausgeg von A L Degener 6 Ausgabe, Leipzig, H A Degener, 1912

Who's who in Science [International], by H H Stephenson (seit 1911), London J and A Churchill 1913

The International Who's who Who's who in the world \*  
seit 1910/11, London, Paris, New York, The International  
ing Co 1912

Who's who, an annual biographical dictionary (seit 1849), London, A u Ch Black  
Who's who in America A biographical dictionary Ed by John W Le3  
nard (seit 1899/90) Chicago, A N Marquis and Company

The Anglo African Who's Who and Biographical Sketch Book Edited by Walter  
H Wills and R J Barrett, London 1906, George Routledge and Sons, Ltd [Bisher  
einzigste Ausgabe]

Who's who in Japan 1912 First annual edition By Shunjiro Kunita, Tokyo,  
Who's who in Japan Office No 5, 1 Chôme, Uchusai wa chō, Kojima-chiku

Biographie universelle ancienne et moderne Nouvelle édition publiée sous la  
direction de J F Michaud, 45 Vol, Paris 1843—65

Nouvelle Biographie Générale Publié par Firmin Didot Frères sous la direc  
tion de J Ch Hoefer, 46 Vol, Paris 1852—1866

Qui Êtes Vous? Annuaire des Contemporains (seit 1908), Paris, Ch Delagrave

## 6 Einige für den physikalischen Chemiker wichtige Werke allgemeineren Inhalts<sup>1)</sup>.

### -I Aus dem ganzen naturwissenschaftlichen Gebiet.

#### Enzyklopädien<sup>2)</sup>

Die Kultur der Gegenwart, ihre Entwicklung und Ziele, herausgeg von Prof  
P Hinneberg, Teil III u IV Die mathematisch naturwissenschaftlichen Kulturgebiete  
bzw die technischen Kulturgebiete Leipzig u Berlin B G Teubner (Im Erscheinen)

Geschichte der Wissenschaften in Deutschland Neuere Zeit Herausgeg durch  
die historische Kommission bei der kgl Akademie der Wissenschaften (seit 1864),  
München u Berlin, E Oldenbourg

Handwörterbuch der Naturwissenschaften herausgeg für Chemie von K Schaum,  
für Physik von H Th Simon Jena, Gustav Fischer (Im Erscheinen)

Encyclopédie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluß ihrer Anwen  
dungen, herausgeg im Auftrage der Akademien der Wissenschaften, Göttingen, Leipzig,  
München, Wien (Physik redigiert von A Sommerfeld) Leipzig u Berlin, B G Teubner  
(Im Erscheinen)

O Lueger, Lexikon der gesamten Technik, 2 Aufl (8 Bde) Stuttgart und Leipzig,  
Deutsche Verlagsanstalt 1904—1908

#### Historische Werke

S Gunther, Geschichte der Naturwissenschaften, 2 Aufl, Leipzig, Ph Re  
clam, jun 1912

S Gunther Geschichte der anorganischen Naturwissenschaften im 19 Jahr  
hundert, Berlin, G Bondi 1901

C Ft Mullor, Geschichte der organischen Naturwissenschaften im 19 Jahr  
hundert, Berlin, G Bondi 1902

O Bryk, Entwicklungsgeschichte der reinen und angewandten Naturwissen  
schaften im 19 Jahrhundert in 2 Bänden, I Bd (1800—1850), Leipzig, J A Barth  
1903 II Bd (im Erscheinen)

Fr Dannemann, Grundriß einer Geschichte der Naturwissenschaften, 2 Bde,  
Leipzig, W Engelmann, Bd I, 3 Aufl unter dem Titel Aus der Werkstatt großer  
Forscher 1908, Bd II, 2 Aufl unter dem Titel Entwicklung der Naturwissensch, 1903

Fr Dannemann, Die Naturwissenschaften in ihrer Entwicklung und ihrem Zu  
sammenhang, 4 Bde, Leipzig, W Engelmann Bd I, 1910, Bd II u III, 1911, Bd IV  
im Erscheinen

<sup>1)</sup> Werke spezielleren Inhalts sind im Texte aufgezählt

<sup>2)</sup> Die allbekannten, auch für den Wissenschaftler oft sehr nützlichen Kon  
versationslexika von Meyer u Brockhaus sind oben nicht aufgezählt Ebensovien  
die Encyclopaedia Britannica, 11 ed, Vol 1—20 und Index, Cambridge 1910—1911

L Darmstedter, Handbuch zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, 2 Aufl, Berlin, J Springer 1908

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Leipzig, W Engelmann (seit 1889)

Klassiker der Naturwissenschaft und Technik, herausgeg von Graf Karl von Kunkowskij und Fr Strunz, Jena, L Diederichs (seit 1913)

Les Classiques de la Science, herausgeg von H Abraham, H Gauthier, H Le Chatelier und S Lemoine, Paris, Armand Colin (seit 1913).

### Didaktische Werke

(Wichtig für den Geist des ganzen realistischen Unterrichts)

F Klein und E Ræcke, Über angewandte Mathematik und Physik in ihrer Bedeutung für den Unterricht an den höheren Schulen, Leipzig u Berlin, B G Teubner 1900

F Klein und E Ræcke, Neue Beiträge zur Frage des mathematischen und physikalischen Unterrichts an den höheren Schulen, Leipzig u Berlin, B G Teubner 1904

A Gutzmer, Die Tätigkeit der Unterrichtskommission der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Leipzig u Berlin, B G Teubner 1907

Abhandlungen über den mathematischen Unterricht in Deutschland, veranlaßt durch die Internationale Mathematische Unterrichtskommission, herausgeg v F Klein, Leipzig u Berlin, B G Teubner (erscheinen seit 1909)

A Hofler, Didaktik des mathematischen Unterrichts, Leipzig u Berlin, B G Teubner 1910

A Hofler, Didaktik der Himmelskunde und astronomischen Geographie, Leipzig u Berlin, B G Teubner 1913

## II Aus dem Gebiet der Mathematik.

### Lehrbücher größeren Umfangs

H v Mangoldt, Einführung in die höhere Mathematik, 3 Bde, Leipzig, S Huzel, 1 Bd 1911, 2 Bd 1912, 3 Bd (im Erscheinen)

L Kiepert, Grundriß der Differential und Integralrechnung, 2 Bde, 12 und 10 Aufl, Hannover, Helwing'sche Verlagsbuchhandlung 1912

J A Serret, Lehrbuch der Differential und Integralrechnung, 3 Bde, 3 — 5 Aufl, Leipzig, B G Teubner 1909/11

### Lehrbücher kleineren Umfangs

W Neirst und A Schönflies, Einführung in die mathem. Behandlung der Naturwissenschaften. Kurz gefaßtes Lehrbuch der Differential und Integralrechnung mit besonderer Berücksichtigung der Chemie, 6 Aufl, München und Berlin, R Oldenbourg 1910

H A Lorentz, Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung nebst einer Einführung in andere Teile der Mathematik mit besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse der Studierenden der Naturwissenschaften, 2 Aufl, Leipzig, J A Barth 1907

## III Aus dem Gebiet der Physik.

### Handbücher.

A Winkelmann, Handbuch der Physik, 2 Aufl, Leipzig, J A Barth, 1 Bd Allgem Physik 1908, 2 Bd Akustik 1909, 3 Bd Wärme 1906; 4. u 5 Bd Elektrizität und Magnetismus 1905 u 1907, 6 Bd Optik 1906

### Lehrbücher großen Umfangs.

O D Chwolson, Lehrbuch der Physik, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn, 1 Bd Mechanik 1902, 2 Bd Akustik, Optik 1904, 3 Bd Wärme 1906, 4 Bd Magnetismus und Elektrizität, 1 Hälfte 1908, 2 Hälfte, 1 Abteilung 1913

Müller-Pouillet-Pfaundler, Lehrbuch der Physik und Meteorologie, 10 Aufl, Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1 Bd Mechanik und Akustik von L Pfaundler 1908, 2 Bd Optik von O Lummer 1907/1909, 3 Bd Wärme, Chemische Physik, Thermodynamik und Meteorologie von L Pfaundler, K Drucker, A Wassmuth, J Hann



1907, 4 Bd Magnetismus und Elektrizität, Abt 1 von W Kaufmann und A Coehn  
 1909, Abt 2 von W Kaufmann 1912, Abt 3 (im Erscheinen)  
 H Lotenz, Lehrbuch der technischen Physik, München und Berlin, R Olden-  
 bourg, Bd I Technische Mechanik starrer Systeme 1902, Bd II Technische Wärme-  
 lehre 1904, Bd III Technische Hydromechanik 1910, Bd IV (erscheint später)  
 H v Helmholtz, Vorlesungen über theoretische Physik, 6 Bde, Leipzig, J A Barth,  
 1 Bd 1 Abt Einleitung zu den Vorlesungen 1903, 1 Bd 2 Abt Dynamik dis-  
 kreter Massenpunkte 1898, 2 Bd Dynamik kontinuierlich verteilter Massen 1902  
 3 Bd Mathematische Prinzipien der Akustik 1898, 4 Bd Elektrodynamik und  
 Theorie des Magnetismus 1907, 5 Bd Elektromagnetische Theorie des Lichtes  
 1897, 6 Bd Theorie der Wärme 1903

#### Lehrbücher mittleren Umfangs

E Riecke, Lehrbuch der Physik, 2 Bde, 5 Aufl Leipzig, Veit & Co 1912  
 H A Lorentz, Lehrbuch der Physik, 2 Bde, Leipzig, J A Barth, 1906—1907  
 J H Poynting und J J Thomson, A Textbook of Physics London, Charles  
 Griffin, Bd 1 Properties of Matter, 4 Aufl 1907, Bd 2 Sound, 3 Aufl 1906, Bd 3,  
 Heat, 3 Aufl 1912, Light, Magnetism and Electricity im Erscheinen  
 H Ebert, Lehrbuch der Physik, 2 Bde, Leipzig, B G Teubner, Bd 1 1912,  
 Bd 2 im Erscheinen  
 A Hoffer, Physik mit Zusätzen aus der angewandten Mathematik, aus Logik  
 und Psychologie mit 230 physik. Leitaufgaben, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1904  
 E Grimsehl, Lehrbuch der Physik, Leipzig u Berlin, B G Teubner 1912  
 L Driesel, Elementares Lehrbuch der Physik nach den neuesten Anschauungen,  
 4 Aufl bearb. von J Passath Freiburg i B, Herder'sche Verlagsabtlg 1913  
 F Auerbach, Physik in graphischen Darstellungen Leipzig u Berlin, B G Teub-  
 ner 1912  
 G Jäger, Theoretische Physik, Leipzig, G J Göschen, Bd 1—3 4 Aufl 1908,  
 Bd 4 1 Aufl 1909

#### Lehrbücher aus einzelnen Hauptgebieten der Physik

##### Wärme

M Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 4 Aufl, Leipzig, Veit u Co 1913.  
 W Voigt, Thermodynamik, 2 Bde, Leipzig, G J Göschen 1903 u 1904  
 R Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn,  
 1 Bd 3 Aufl 1887, 2 Bd 2 Aufl 1879, 3 Bd 2 Aufl 1889—1891  
 J Cl Maxwell, Theorie der Wärme, 4 Aufl, Deutsch von F Neesen, Braunschweig,  
 Fr Vieweg u Sohn 1878  
 R Blondlot, Einführung in die Thermodynamik, Dresden u Leipzig, Th Stein-  
 kopff 1913  
 L Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Leipzig, J A Barth, 1 Bd 2 Aufl  
 1910, 2 Bd 1 Aufl 1898  
 O E Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2 Aufl, Breslau, Maruschke und  
 Berendt 1899  
 J H Jeans The Dynamical Theory of gases, Cambridge, University Press 1904  
 G Jäger, Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie, Braunschweig, Fr Vieweg  
 u Sohn 1906  
 A Byk, Einführung in die kinetische Theorie der Gase, Teil I Die idealen Gase,  
 Leipzig und Berlin, B G Teubner 1910, Teil II erscheint demnächst

##### Optik

P Dupe, Lehrbuch der Optik, 3 Aufl, herausgeg. von E Gehcke Leipzig,  
 S Hirzel 1912  
 R W Wood, Physical Optics, New York The Macmillan Co 1911  
 M Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 2 Aufl, Leipzig  
 J A Barth 1913

##### Magnetismus und Elektrizität

L Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus in fünf Bänden, Leipzig,  
 J A Barth (im Erscheinen)

- G Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität, 2 Aufl., 4 Bde, Braunschweig Fr Vieweg u Sohn 1893—1898
- H Statke, Experimentelle Elektrizitätslehre, 2 Aufl, Leipzig und Berlin B G Teubner 1910
- G Mig, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Stuttgart, F Enke 1910
- N R Campbell, Moderne Elektrizitätslehre, Dresden und Leipzig, Th Stein kopff 1913
- J Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen und drahtlose Telegraphie Stuttgart, F Enke 1905
- J Zenneck, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie, 2 Aufl, Stuttgart, F Enke 1913
- J v Geitler, Elektromagnetische Schwingungen und Wellen, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1905
- F F Martens, Physikalische Grundlagen der Elektrotechnik Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1912
- J Cl Maxwell, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus, 2 Bde, Berlin J Springer 1883
- Cl Schaefer, Einführung in die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, Leipzig, B G Teubner 1908
- F Richarz, Anfangsgründe der Maxwell'schen Theorie, verknüpft mit der Elektrophortheorie, Leipzig und Berlin B G Teubner 1909
- P Drüdo, Physik des Aethers auf elektromagnetischer Grundlage, 2 Aufl von W König Stuttgart, F Enke 1912
- M Abraham u A Föppl, Theorie der Elektrizität, Leipzig u Berlin, B G Teubner, 1 Bd 3 Aufl 1907, 2 Bd 1 Aufl 1905
- L Boltzmann, Vorlesungen über Maxwell's Theorie der Elektrizität und des Lichts, 2 Bde, 2 Abdruck, Leipzig, J A Barth 1908
- J Stark, Prinzipien der Atomdynamik 3 Bde, Leipzig S Huzel, I Teil, Die elektrischen Quanten 1910, II Teil Die elementare Strahlung 1911, III Teil Elektrizität im chemischen Atom (erscheint demnächst)
- H A Lorentz, The Theory of Electrons and its Applications to the Phenomena of light and Radiant Heat, Leipzig und Berlin, B G Teubner 1909
- J J Thomson, Elektrizität und Materie, 2 Aufl, Braunschweig Fr Vieweg u Sohn 1909
- J J Thomson, Die Korpuskulärtheorie der Materie, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1908

### Praktikumsbücher aus dem ganzen Gebiet der Physik

- F Kohlrausch, Lehrbuch d prakt Physik, 11 Aufl, Leipzig u Berlin, B G Teubner 1910
- E Wiedemann u H Ebert, Physikalisches Praktikum, 5 Aufl, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1904
- J Fick u O Lehmann, Physikalische Technik, 2 Bde, 7 Aufl, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1904—1909
- A Weinhold, Physikalische Demonstrationen, 5 Aufl Lieferung 1 u 2, Leipzig, J A Barth 1911 (im Erscheinen)

### Historische Werke

- F Rosenberger, Geschichte d Physik, 3 Teile, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1882—1890
- E Gerland, Geschichte der Physik bis 1800, durchgesehen von H v Steinwehr, München und Berlin R Oldenbourg 1913
- A Heller, Geschichte der Physik von Aristoteles bis auf die neueste Zeit 2 Bde Stuttgart, F Enke 1882—1884
- A Kistner, Geschichte der Physik, 2 Bändchen, Leipzig, G J Göschen 1906
- E Mach, Die Mechanik in ihrer Entwicklung historisch kritisch dargestellt, 7 Aufl, Leipzig, F A Brockhaus 1912
- E Mach, Die Prinzipien der Warmelehre, 2 Aufl, Leipzig, J A Barth 1900
- E Gerland und F Traummüller, Geschichte der physikalischen Experimentierkunst, Leipzig, W Engelmann 1899
- F Auerbach, Geschichtstafeln der Physik, Leipzig, J A Barth 1910

## IV Aus dem Gebiet der Chemie

### Anorganische Chemie

#### Handbücher.

R. Abegg und Fr. Auerbach, Handbuch der anorganischen Chemie, 4 Bde., Leipzig, S. Hirzel (im Erscheinen), Bd II, Abt 1, Die Elemente der 1. Gruppe des periodischen Systems 1908, Bd II, Abt 2, Die Elemente der 2. Gruppe 1905, Bd III, Abt 1, Die Elemente der 3. Gruppe 1906, Bd III, Abt 2, Die Elemente der 4. Gruppe 1909, Bd III, Abt 3, Die Elemente der 5. Gruppe 1907, Bd IV, Abt 2, Die Elemente der 7. Gruppe 1913

Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., herausgeg. v. C. Friedheim und Fr. Peters, Heidelberg, C. Winter

Bd I 1 ( $O_2, O_3, H_2$ , Edelgase,  $N_2, S, Se$ ) 1907

Bd I 2 (F, Cl, Br, J) 1909

Bd I 3 (P, B, C) 1911

Bd II 1 (K, Rb, Cs, Li, Na) 1906

Bd II 2 (Ba, Sr, Ca, Mg, Be, Al) 1909

Bd III 1 (Ti, Si, Ch, W, Mo, U) 1912

Bd III 2 (Radioakt., Stoffe, V, Mn, As, Sb, Te, Bi) 1908

Bd IV 1 (Zn, Cd, Jn, Ga, Ge, Sn, Th) 1911

Bd IV 2 (Pb, Fe) im Erscheinen

Bd V 1 (Ni, Co, Cu) 1909

Bd V 2 (Hg, Ag, Au) im Erscheinen

Bd V 3 (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os) fehlt noch

Bd VI (Zr, Th, Ce, La, seltene Erden, Ta, Nb) im Erscheinen

H. Moissan, Traité de chimie minérale, 5 Bde., Paris, Masson et Cie 1904—1906

O. Damm, Handbuch der anorganischen Chemie, 4 Bde., Stuttgart, F. Enke 1892—1903

C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie mit Unterstützung der K. Akademie d. Wissensch. in Wien herausgeg., 4 Bde., Dresden u. Leipzig, Th. Steinkopff (im Erscheinen)

M. K. Hoffmann, Lexikon der anorganischen Verbindungen, Leipzig, J. A. Barth, Einleitung, Wasserstoff bis Bor, Rechentafel, Register 1910, 2 Bd I u. 2 Lfg. 1912

#### Lehrbücher großen Umfangs.

Roscoe-Schorellemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie in 9 Bänden, Bd I u. II, Anorganischer Teil von H. E. Roscoe u. A. Classen, 3. Aufl., Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1895 u. 1897

Graßmann Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie in 5 Bänden, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn, Bd 2, Anorganische Chemie, 5. Aufl. von A. Michaelis, 4 Teile 1879—1889

#### Lehrbücher mittleren Umfangs.

W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, 3. Aufl., Leipzig, W. Engelmann 1912

J. Remsen und K. Seubert, Anorganische Chemie, 4. Aufl., Tübingen, Laupp'sche Verlagsbuchhandlung 1909

A. Smith und E. Stern, Einführung in die allgemeine u. anorganische Chemie, 2. Aufl., Karlsruhe, G. Braun 1912

F. Swarts, Grundriss der anorganischen Chemie, Berlin, J. Springer 1911

A. F. Holleman, Lehrbuch der Chemie in 2 Bänden, Anorganische Chemie 11. Aufl., Leipzig, Veit u. Co 1913

V. Richter und H. Klingner, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 12. Aufl., Bonn, Fr. Cohen 1910

H. Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 5. Aufl., Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1910

A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Aufl., Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1909

Fr Rudorff und R Lüpke, Grundriß der Chemie, Bd I, Anorganische Chemie, 12 Aufl, Berlin, H W Muller 1902 (Mit Erläuterung der Fremdwörter)  
W Ostwald, Die Schule der Chemie, 2 Aufl, Braunschweig, Fr Vieweg u

## Organische Chemie

### Handbücher

F, Balstein, Handbuch der organischen Chemie, 3 Aufl Hamburg u Leipzig,  
L Voss 1 Bd Einführung, Fettreihe 1893, 2 Bd Aromatische Reihe (Kohlenwasserstoffe, Phenole, Alkohole, Säuren) 1896 3 Bd Aromatische Reihe (Aldehyde, Ketone, Chitone, Campher, Terpene, Alkaloide usf) 1897 4 Bd Aromatische Reihe (Basen, Azoxy, Azo-, Hydrazo, Diazo, Diazo Ammonoderiv, P-, Sb-, As-, Bi-, B-, Si Verbdg Metallorg Verbdg) 1899

- Ergänzungsbd., herausgeg v P Jacobson,
  - 1 E B (zum 1 Hptbd, Lat bis 1 7 1899) 1901
  - 2 E B ( " 2 " " " 1 1 1901) 1903 f }
  - 3 E B ( " 3 " " " 1 7 1902) 1904
  - 4 E B ( " 4 " " " 1 7 1903) 1906 f
  - 5 E B (Erläuterungen für d Gebrauch d Werks, Register) 1906

M M Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3 Aufl, 4 Teile, Leipzig u Hamburg, L Voss, 1 Teil 1910, 2 u 3 Teil 1911, 4 Teil 1912 (siehe auch die alljährlich in den Beichten der Deutschen Chem Gesellschaft erscheinenden Formelregister)

### Lehrbücher großen Umfangs

V Meyer und P Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, 2 Aufl, herausgeg von P Jacobson, Leipzig, Veit & Co 1 Bd Allgemeiner Teil Fettreihe 1 Teil (Aliphatische Kohlenwasserstoffe und ihre einatomigen Abkömmlinge) 1907 2 Teil (Mehrwertige Abkömmlinge d aliphat Kohlenwasserstoffe), 1 Abt. 1909, 2 Abt 1910, 3 Abt fehlt. — 2 Bd Cyclische Verbindg Naturstoffe 1 Teil Einkernige isocycl Verbdg 1902 2 Teil Mehrkernige Benzolderivate, 1903

Roscoe-Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie in 9 Bänden, Bd III bis IX, Organische Chemie von C Schorlemmer, J W Brühl, E Hjelt u O Aschan Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1882—1901

Graham Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, in 5 Bden, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn, Bd 3—4 2 Aufl, Bd 5 1 Aufl Organische Chemie von Kolbe, Meyer u 1868—1884

### Lehrbücher mittleren Umfangs

A F Holleman, Lehrbuch der Chemie in 2 Bden Organische Chemie, 10 Aufl, Leipzig, Veit u Co 1912

V v Richter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie, 2 Bde, bearbeitet von R Anschütz und G Schroeter, 11 u 10 Aufl Bonn, Fr Cohen 1909 u 1905

A Bernthsen, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie, 11 Aufl, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1911

Em Fromm, Einführung in die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 2 Aufl Tübingen, Laupp'sche Verlagsbuchhandlung 1912

F Henrich, Theorien der organischen Chemie, 2 Aufl, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1912

## Analytische und präparative Chemie

### Umfassende Handbücher (Sammelwerke)

- Die chemische Analyse, herausgeg von B M Margosches, Stuttgart, F Enke, seit 1907 (Sammlung in Heften)

Fr Peters, Handbuch d analytischen Chemie, Heidelberg, C Winter (im Erscheinen)

A Radzule, Nachweis, Bestimmung u Trennung d chem Elemente, 9 Bde, Bern, Akad Buchhandlung M Drechsel (im Erscheinen)

A Bender und H Erdmann, Chemische Präparatenkunde, 2 Bde, Stuttgart, F Enke 1893 u 1894

A Stähle, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, 5 Bde Leipzig, Veit u Co 1 Bd Das anorganisch chemische Laboratorium u seine Ausstattung — Mechanische Operationen 1913, 2—5 Bd erscheinen binnen 2 Jahren

R Arendt L Doermer, Technik der anorganischen Experimentalchemie 4 Aufl, Leipzig u Hamburg L Voss 1910

Lassar Cohn, Arbeitsmethoden für organisch chemische Laboratorien, 2 Teile, 4 Aufl, Hamburg u Leipzig, L Voss, Allgemeiner Teil 1906, Spezieller Teil 1907

Th Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, 3 Bde, Leipzig, G Thieme 1909/11

K Heumann und O Kühling, Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie, 3 Aufl, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1904

H Rupe, Anleitung zum Experimentieren in der Vorlesung über organische Chemie, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1909

### Lehrbücher großen Umfangs

C R Fresenius, Anleitung zur qualitativen u quantitativen chemischen Analyse, 3 Bde, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn Bd I (Qual Analyse) 18 Aufl 1907 Bd II u III 1908 6 u 4 Aufl 1910 u 1905

A Classen, Handbuch der analytischen Chemie in 2 Bdn 6 Aufl Stuttgart F Enke 1906 u 1912

A Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, 2 Bde Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1901 u 1903

G Lunge u E Beil, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 4 Bde, 6 Aufl Berlin, J Springer 1910—1912

J Post, Chemisch-technische Analyse, 2 Bde, 3 Aufl Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1908—1909

H Meyer, Analyse und Konstitutionsmittlung organischer Verbindungen, 2 Aufl Berlin, J Springer 1909

W Vaubel, Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen, 2 Bde, Berlin, J Springer 1902

### Lehrbücher mittleren Umfangs

W Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 5 Aufl, Leipzig, W Engelmann 1910

W Botzger, Qualitative Analyse, 3 Aufl, Leipzig, W Engelmann 1913

F P Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 2 Bde, Leipzig u Wien, Fr Deuticke, Bd I Qual Analyse, 7 Aufl 1911 Bd II Quantit Analyse 5 Aufl 1911

W Biltz, Ausführung qualitativer Analysen, Leipzig, Akadem Verlagsgesellschaft 1913

F Ertch, Lehrbuch der Mikrochemie, Wiesbaden, J F Bergmann 1911

H Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, 2 Aufl, Leipzig u Hamburg, L Voss 1899

H Beckurts, Die Methoden d Maßanalyse, 8 völlig umgearb Aufl v Fr Mohr's Lehrbuch der chemisch analytischen Titrimethode, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn, 1 Abt 1910, 2 Abt 1912, 3 Abt (im Erscheinen)

A Classen, Theorie und Praxis der Maßanalyse, Leipzig, Akad Verlagsges 1912  
M W Travers, Experimentelle Untersuchung v Gasen Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1905

W Hempel, Gasanalytische Methoden, 3 Aufl, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1900

Cl Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse, 3 Aufl Leipzig, A Felix 1901

A Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 5 Aufl Berlin, J Springer 1908

E F Smith und A Stahler, Quantitative Elektroanalyse, Leipzig, Veit u Co 1908

H und W Biltz, Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie, 2 Aufl, Leipzig, W Engelmann 1913

H Meyer, Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen, 2 Aufl Berlin, J Springer 1904

L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 10 Aufl., Leipzig, Veit u Co 1910

F W Henle, Anleitung für das organisch präparative Praktikum, Leipzig, Akad Verlagsges., 1909

E Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8 Aufl. Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1908

### Historische Werke

H Kopp, Geschichte der Chemie 4 Bde, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1843—1847

E v Meyer, Geschichte der Chemie, 3 Aufl., Leipzig, Veit u Co 1905

H Bauer, Geschichte der Chemie, 2 Bänden, Leipzig, G J Goschen 1905 u 1906

Monographien aus der Geschichte der Chemie, herausgeg von G W A. Kahlbaur, 8 Bde, Leipzig, J A Barth 1897—1904

E O v Lippmann, Abhandlungen und Vorträge z Geschichte d Naturwissenschaften, 2 Bde, Leipzig, Veit u Co 1906 u 1913

Biographien bedeutender Chemiker bei Gelegenheit von Nachrufen in den Berichten d Deutschen Chemischen Gesellschaft und in den Veröffentlichungen der entsprechenden Gesellschaften anderer Nationen

### Technische Chemie.

O Dammann, Chemische Technologie der Neuzeit, 3 Bde, Stuttgart, F Enke 1910—1911

Muspratt's Encyclopaedisches Handbuch der technischen Chemie, 4 Aufl herausgeg von Fr Stohmann, H Bunte u A., 6 Bde Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1886 bis 1898

Sir Edward Thorpe, A Dictionary of Applied Chemistry, 5 Bde 2 Aufl London New York, Bombay, Calcutta Longmans, Green and Co 1 u 2 Bd 1912, 3 Bd 1913 im Erscheinen (1 Aufl 1890—1893)

H Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie, 6 Aufl Hannover, Max Janssen 1907

B Neumann, Lehrbuch der chemischen Technologie und Metallurgie, Leipzig S Hirzel 1912

R O Herzog, Chemische Technologie der organischen Verbindungen, Heidelberg, C Winter 1913

F Fischer, Chemisch technologisches Rechnen, Leipzig, O Spamer 1911

## V Aus dem Gebiet der physikalischen Chemie.

### Handbücher

Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, herausgeg v G Bredig, bisher 11 Bde, Leipzig, J A Barth 1905—1909

W Ramsay's Series of Textbooks of Physical Chemistry (seit 1904), London, New York und Bombay, Longmans, Green and Co,

Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie (5 Bde), herausgeg von A Stahler, Bd III, Physikochemische Bestimmungen, 1 Hälfte, Leipzig, Veit & Co 1913

### Lehrbücher großen Umfangs

W Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie in 2 Bdn, Leipzig, W Engelmann, Bd I Stochiometrie, 2 Aufl 1891 Bd II, 1 Teil, Chemische Energie, 2 Aufl 1893, Bd II, 2 Teil Verwandtschaftslehre, 1 Teil, 2 Aufl 1902, Bd II, 3 Teil Verwandtschaftslehre, 2 Teil, 2 Aufl, 1 Teil 1906

### Lehrbücher mittleren Umfangs

W Nerst, Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik, 7 Aufl., Stuttgart, F Enke 1913

J H van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn, 1 Heft, Chemische Dynamik, 1898, 2 Heft, Chemische Statik, 1899, 3 Heft, Beziehungen zwischen Eigenschaften u Zusammensetzungen, 1900

J H van't Hoff, Die chemischen Grundgesetze nach Menge, Maß und Zeit, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1912

W Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 4 Auflage, Dresden u Leipzig W Engelmann 1909

Graham Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie in 5 Bden Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn Bd 1 Physikalische und theoretische Chemie, 3 Aufl von Horstmann Landolt u Winkelmann 1885

F W Kuster u A Thiel, Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie (2 Bde), Bd I Stochiometrie und chemische Mechanik, Heidelberg, C Winters 1913

H C Jones, The Elements of Physical Chemistry, New York, The Macmillan Company 1910

J Walker, Einführung in die physikalische Chemie, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1904

J Traube, Grundriß der physikalischen Chemie, Stuttgart, F Enke 1904

W Herz, Leitfaden der theoretischen Chemie, Stuttgart, F Enke 1912

## Aus einzelnen Hauptgebieten der physikalischen Chemie

### Kolloidchemie

R Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig, O Spamer 1912

H Freundlich, Kapillardchemie, Leipzig, Akad Verlagsges 1909

W Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 3 Aufl, Dresden u Leipzig, Th Steinkopf 1913

The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe, Leipzig u Dresden, Th Steinkopf 1909

J Perrin, Die Atome, deutsch von A Lotzmoser, Dresden u Leipzig, Th Steinkopf 1914

### Stereochemie

J H van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raum, 3 Aufl Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1908

A Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena, G Fischer 1904

A W Stewart u K Löffler, Lehrbuch der Stereochemie, Berlin, J Springer 1908

H Kauffmann, Die Valenzlehre Ein Lehr u Handbuch für Chemiker u Physiker, Stuttgart, F Enke 1911

### Radioaktivität

Handbuch der Radiologie, herausgeg von E Marx (4 Bde), Bd II E Rutherford, Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen, Leipzig, Akad Verlagsges 1913

E Rutherford, Die Radioaktivität, Berlin, J Springer 1907

E Rutherford, Radioaktive Umwandlungen, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1907

Mme P Curie, Die Radioaktivität, 2 Bde Leipzig, Akad Verlagsges 1911—1912

F Soddy, Die Radioaktivität vom Standpunkt der Desaggregationstheorie elementar dargestellt, Leipzig J A Barth 1904

### Thermochemie

M Berthelot, Thermochemie, 2 Bde, Paris, Gauthier-Villars et fils 1897

J Thomsen, Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen, Stuttgart, F Enke 1906

W Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1 Heft Die Phasenlehre — Systeme aus einer Komponente 1901 2 Heft 1 Teil Systeme aus zwei Komponenten 1904 3 Heft von F A Schrievers makers, 1 Teil Die ternären Gleichgewichte 1911, 2 Teil Systeme mit zwei und mehr Flüssigkeiten 1913

A Findlay, Einführung in die Phasenlehre, Leipzig, J A Barth, 1907

- O Sackur, Lehrbuch der Thermochemie u Thermodynamik, Berlin, J Springer 1912  
 O Sackur, Die chemische Affinität und ihre Messung, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1908  
 F Haüel, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München u Berlin, R Oldenbourg 1905  
 H v Jupter, Das chemische Gleichgewicht auf Grund mechanischer Vorstellungen, Leipzig u Berlin, B G Teubner 1910  
 K Jellinek, Physikalische Chemie homogener u heterogener Gasreaktionen unter besonderer Berücksichtigung d Stahls und Quantenlehre sowie des Nernst'schen Theorems, Leipzig, S Hirzel 1913  
 H Le Chatelier, Introduction à l'étude de la métallurgie, Paris, H Dunod et E Pinat, Éditeurs, 1912  
 G Tammann, Lehrbuch der Metallographie, Hamburg u Leipzig, L Voß 1914  
 W Gaertler, Metallographie, Berlin, Gebr Borntraeger, 1 Bd Die Konstitution 1 Teil Die binären Legierungen der hochschmelzenden Metalle der Zentralgruppe usw 1913, 2 Teil Die binären Legierungen (Schluß) im Eisenstern, 3 Teil Die ternären und höheren Legierungen 2 Bd, 1 Teil Chemische Metallographie (im Erscheinen), 2 Teil Physikalische Metallographie, 3 Teil Mechanisch-technologische Metallographie (nebst der Akustik) (erscheinen später)  
 R Ruef, Metallographie in elementarer Darstellung, Hamburg u Leipzig, L Voss 1907  
 R Schenck, Physikalische Chemie der Metalle, Halle a S, W Knapp 1909

### Elektrochemie

- F Forster, Elektrochemie wäßriger Lösungen Leipzig, J A Barth 1905  
 G Carrazza, Elektrochemie der nicht wäßrigen Lösungen, Stuttgart, F Enke 1908  
 R Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, 3 Bde, Halle a S., W Knapp 1905-1908  
 R Lorenz u F Kauffer, Elektrochemie geschmolzener Salze, Leipzig, J A Barth 1909  
 M Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 5 Aufl, Leipzig, O Lerner 1911  
 Sv Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie, Leipzig, Quandt u Händel 1901<sup>4</sup>  
 (Neuer unveränderter Abdruck, Leipzig, J A Barth 1910)  
 H Jahn, Grundriß der Elektrochemie, 2 Aufl, Wien, A Holder 1905  
 F Haber, Grundriß der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage, München u Leipzig, R Oldenbourg 1898  
 H Danneel, Elektrochemie, 2 Bänden, Leipzig, G J Göschen, 1 Bd 2 Aufl 1911, 2 Bd 1 Aufl 1908  
 R Lüpke, Grundzüge der Elektrochemie, 5 Aufl, herausgeg von E Bose, Berlin, J Springer 1907

### Photochemie

- K Schaum, Photographie und Photochemie, Teil 1, Leipzig, J A Barth 1908  
 J Plotnikow, Photochemie, Halle a S, W Knapp 1910

### Angewandte physikalische Chemie

- K Arndt, Technische Anwendungen der physikalischen Chemie, Berlin Mayer u Müller 1907  
 E Bau, Themen der physikalischen Chemie, Leipzig, Akad Verlagsges 1910  
 R Kremann, Anwendung physikalisch-chemischer Theorien auf technische Prozesse und Fabrikationsmethoden, Halle a S, W Knapp 1911

### Tabellenwerke

- H Landolt, R Bornstein u W A Roth, Physikalisch-chemische Tabellen, 4 Aufl, Berlin, J Springer 1912  
 Jahrestabellen chemischen, physikalischer und technologischer Konstanten und Zahlenwerte, herausgeg von dem durch den 7 Internationalen Kongreß für angewandte Chemie ernannten Publikationsausschuß, Leipzig, Akad Verlagsges 1 Bd 1912 Beilagt für 1910, 2 Bd für 1911 unter der Presse



Société Française de Physique, Recueil de Constantes Physiques, publié par  
H Abraham et P Sacerdote, Paris, Gauthier Villars 1913  
R Abegg, Fr Auerbach u R Luther, Messungen elektromotorischer Kräfte  
galvanischer Ketten mit wässrigen Elektrolyten, Halle a S, W Knapp 1911

#### Praktikumsbücher.

W Ostwald, R Luther u K Drucker, Hand u Hilfsbuch zur Ausführung  
physiko chemischer Messungen, 3 Aufl, Leipzig, W Engelmann 1910  
F Kohrausch u L Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig u  
Berlin, B G Teubner 1898  
W A Roth, Physikalisch chemische Übungen, Hamburg u Leipzig, L Voss 1907  
E Müller, Elektrochemisches Praktikum, Dresden u Leipzig, Th Steinkopff 1913  
Fr Fischer, Praktikum der Elektrochemie, Berlin, J Springer 1912  
R Loenz, Elektrochemisches Praktikum, Göttingen, Vandenhoeck u Ruprecht 1901  
J Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik, Leipzig, Akad Verlagsges 1912

#### Rechenbücher

R Abegg u O Sackur, Physikalisch chemische Rechenaufgaben, Leipzig,  
G J Göschen 1909  
E R R Fudeaux, Problems in Physical Chemistry, London, Constable and Co 1912

#### Historische Werke

Siehe die betreffenden Abschnitte in Ostwald's Lehrbuch der allgemeinen Chemie  
W Ostwald, Der Weggang einer Wissenschaft, Leipzig, Akad Verlagsges 1908  
Sv Arrhenius Theorien d Chemie, Leipzig, Akad Verlags Ges 1906  
W Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre Leipzig, Veit u Co 1896  
W Ostwald, Große Männer, 3 u 4 Aufl, Leipzig, Akad Verlagsges 1910  
E Cohen, J H van't Hoff, Sein Leben und Wirken, Leipzig, Akad Ver  
lagsges 1912

### 7 Die wichtigsten Zeitschriften aus dem Gebiet der Physik, der Chemie und der physikalischen Chemie samt ihren in diesem Werk gebrauchten Abkürzungen, die mit denen der „Fortschritte der Physik“ übereinstimmen<sup>1)</sup>.

Abh d k bayr Ak = Abhandlungen der Münchener Akademie der Wissen-  
schaften (seit 1832) München, G Franz

Abh d k Sachs G d W = Abhandlungen der mathematisch-physikalischen  
Klasse der Kgl Sachsichen Gesellschaft der Wissenschaften (seit 1852) Leipzig,  
B G Teubner

Abh Phys Techn Reichsanst = Wissenschaftliche Abhandlungen der Phy-  
sikalisch Technischen Reichsanstalt (seit 1894) Berlin, J Springer

Amer. Chem. J<sup>2)</sup> = American Chemical Journal (seit 1879) Baltimore, Md  
The Johns Hopkins Press

Ann. chim phys = Annales de chimie et de physique (seit 1789) Paris,  
Masson & Cie 1 Serie 1789—1815 96 Bde, 2 Serie 1816—1840 75 Bde, 3 Serie

<sup>1)</sup> Vgl hierzu K Scheel, Die literarischen Hilfsmittel der Physik, Naturwissen-  
schaftliche Rundschau, 26, 628—630, 1911, sowie Landolt-Börnstein Roth, Physi-  
kalisch Chemische Tabellen 4 Aufl, S 1260—1310 Berlin 1912, J Springer und  
endlich O Dammer, Handbuch der chemischen Technologie 1 Bd, S 883—895  
Stuttgart, F Enke 1895 In den beiden letzten Werken sind synchrone Ta-  
bellen der Zeitschriften enthalten

<sup>2)</sup> Die für den physikalischen Chemiker besonders wichtigen Zeitschriften sind  
fett gedruckt

1841—1863 60 Bde, 4 Serie 1864—1873 30 Bde, 5 Serie 1874—1883 30 Bde, 6 Serie 1884—1893 30 Bde, 7 Serie 1894—1903 30 Bde, 8 Serie 1904—1913 30 Bde  
Erscheinen vom 1. Januar 1914 getrennt als 2 Zeitschriften 1) *Annales de Chimie*  
2) *Annales de Physique*

*Ann. d. Phys.* = *Annalen d. Physik* (seit 1799) Leipzig, J. A. Barth 1 Serie (Gilberts Annalen) 1799—1824 76 Bde, 2 Serie (Poggendorffs Annalen) 1824—1877 180 Bde, 3 Serie (Wiedemanns Annalen) 1877—1899 69 Bde, 4 Serie (bis 1906 auch *Drudes Annalen*) 1900 ff

*Arch. Néerl.* = *Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles* publiées par la Société Hollandaise des Sciences à Harlem (seit 1806), La Haye, Martinus Nijhoff 1 Serie 1806—1897 30 Bde, 2 Serie 1898—1911 15 Bde, 3 Serie 1912 ff (Seit 1911 *Série A „Sciences Exactes“, Série B „Sciences Naturelles“*)

*Arch. sc. phys. et nat.* = *Archives des sciences physiques et naturelles* (seit 1846) Genève, Bureau des archives Lausanne, Bridel & Co Paris, G. Masson 1 Période 1846—1857 36 Bde, 2 Période 1858—1878 64 Bde, 3 Période 1878—1895 34 Bde, 4 Période 1896 ff

*Astrophys. J.* = *The Astrophysical Journal* (seit 1895) Chicago, University Press

*Atti R. Acc. dei Lincei* = *Atti della Reale Accademia dei Lincei* (seit 1851) Rom. In Kommission bei E. Manzo Loescher u. Co 1 Serie 1851—1873 26 Bde, 2 Serie 1873—1883 8 Bde, 3 Serie 1878—1884 *Transunti* 8 Bde, *Memorie* 19 Bde 4 Serie 1884—1891 *Rendiconti* (Rend.) 7 Bde, *Memorie* (Mem.) della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, 7 Bde, 5 Serie 1892—1913 *Rend.* 21 Bde, *Mem.* 9 Bde

†<sup>1)</sup> *Beibl.* = *Beiblätter zu den Annalen der Physik (und Chemie)* (seit 1877), herausgeg. von W. König Leipzig, J. A. Barth (Referierendes Organ)

*Ber. d. chem. Ges.* = *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* (seit 1868) Berlin In Kommission bei R. Friedländer & Sohn

*Beil. Sitzber.* = *Berl. Ber.* = *Sitzungsberichte der Kgl. Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* (seit 1882) Berlin In Kommission bei G. Reimer

*Bih(ang) Sv Vet Ak. Handl.* = *Bihang = Bihang till Kongl. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar* (1872—1903), 28 Bde, seit 1904 *Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik* und *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi* Upsala und Stockholm, Aktiebolaget Almqvist und Wiksell

*Bull. Bur. Stand.* = *Bulletin of the Bureau of Standards* Washington (Zwangslos seit 1904)

†*Bull. soc. chim.* = *Bulletin de la Société Chimique de France* (seit 1859) Paris, Masson & Cie (Originalarbeiten *Mémoires présentés à la Société Chimique*, Referate *Extraits des travaux publiés en Français*, Analyse des travaux étrangers *Appareils*) 1 Serie 1859—1863 5 Bde, 2 Serie 1864—1888 50 Bde 3 Serie 1889 bis 1906 36 Bde, 4 Serie 1907 ff

†*Chem. Abstr.* = *Chemical Abstracts* published by the American Chemical Society (seit 1907), Easton Massachusetts (Entspricht dem *Chem. Cbl.*)

†*Chem. Cbl.* = *Chemisches Zentralblatt* (seit 1856) Berlin In Kommission bei R. Friedländer & Sohn (Referierendes, zur Orientierung besonders geeignetes Organ)

†*Chem. News* = *The Chemical News and Journal of Physical Science* (seit 1842, bezw. 1860) London, Edwin J. Davey

†*Chem. Ztg.* = *Chemiker Zeitung* (seit 1877) Cöthen, Verlag der Chemikerzeitung (Mit Repertorium)

*Cim.* = *Il Nuovo Cimento*, Organo della Società Italiana di Fisica (seit 1843) Pisa, Vannucci Galileiana Peracini

*Comm. Lab. of Phys. Leiden* = *Communications from the laboratory of physics at the university of Leiden* by Prof. Dr. H. Kamerlingh Onnes (seit 1884), Leiden, Eduard Lijde

*C. R.* = *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* (seit 1835) Paris, Gauthier Villars

*Edinb. Proc.* = *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh* (seit 1845) Edinburgh, Robert Grant & Son (Titeldrucke „Index Slip“ auf Seidenpapier für Zettelkataloge)

<sup>1)</sup> Die referierenden oder auch referierenden Organe sind mit einem Kreuz versehen

Edinb Trans = Transactions of the Royal Society of Edinburgh (seit 1788) Edinburgh

†Electrician = The Electrician (seit 1801) London, „The Electrician“ Printing and Publishing Co Ltd

†Elektrot ZS = Elektrotechnische Zeitschrift (seit 1830) Berlin, J Springer  
†Fortsohr d Chem, Phys u phys Chem = Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie (seit 1903 bez 1909) Berlin, Gebr Borntraeger (Referierendes, zur Orientierung geeignetes Organ.)

†Fortschr. d. Phys. = Die Fortschritte der Physik im Jahre . . . dargestellt von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (seit 1846) Braunschweig, F Vieweg & Sohn (Referierendes, zur Orientierung besonders geeignetes Organ.)

Gazz = Gazz chim (Ital) = Gazzetta chimica Italiana (seit 1871) Rom, Picco la direzione della „Gazzetta Chimica“

Gott Nachr = Nachrichten von der Koniglchen Gesellschaft der Wissenschaften zu Gottingen, Mathematisch-physikalische Klasse (seit 1843) Berlin, Weidmannsche Buchhandlung 1 Serie 1843–1896 40 Bde, 2 Serie 1900 ff

Heidelb Ber = Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse (seit 1909) Heidelberg, C Winter

†Jahrb. Fortschr d Chem = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften (seit 1822) Braunschweig, Fr Vieweg & Sohn (Referierendes Organ.)

†Jahrb. d. Chem = Jahrbuch der Chemie, Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie (seit 1892 für 1891) Braunschweig, Fr Vieweg & Sohn (Referierendes, zur Orientierung besonders geeignetes Organ.)

†Jahrb. d. Elektrochem = Jahrbuch der Elektrochemie (seit 1895 für 1894) 13 Jahrg 1913 für 1906 Halle a S, W Knapp (Referierendes, zur Orientierung besonders geeignetes Organ.)

†Jahrb. d. Radioakt. n. El. = Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik (seit 1904) Leipzig, S Hirzel (Infolge zusammenfassender Berichte und Literaturübersicht zur Orientierung besonders geeignetes Organ.)

†Intern ZS Metallurg = Internationale Zeitschrift für Metallographie (seit 1911) Berlin, Gebrüder Borntraeger (mit einseitig gedruckten Bibliographie für Zettelkataloge)

J Amer Chem Soc = The Journal of the American Chemical Society (seit 1879) Easton, Massachusetts, published by the American Chemical Society

†J. Chem. Soc = Journal of the Chemical Society (seit 1841 bez 1882) London, Gurney & Jackson (Transactions Abhandlungen und Abstracts, Referate.)

†J de chim phys = Journal de chimie physique (seit 1903) Genf, Georg & Co, Paris, Gauthier Villars

†J de phys. = Journal de physique théorique et appliquée (seit 1872) Paris, au bureau du Journal de physique 1 Serie 1872–1881 10 Bde, 2 Serie 1882–1891 10 Bde, 3 Serie 1892–1901 10 Bde, 4 Serie 1903–1911 10 Bde, 5 Serie 1912 ff

J Phys Chem = The Journal of Physical Chemistry (seit 1896) Ithaca, New York

J f prakt Chem = Journal für praktische Chemie (seit 1834) Leipzig, J A Barth 1 Serie 1834–1869 108 Bde, 2 Serie 1870 ff

K Sv Vet Ak Handl = Kongliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar (seit 1739 bez 1813) Stockholm, Aktueholager Almqvist und Wiksell

Leipz Ber = Berichte über die Verhandlungen der Königl Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig Mathematisch-physische Klasse (seit 1848) Leipzig, B G Teubner

Lieb Ann = Justus Liebig's Annalen der Chemie (seit 1832) Leipzig, C F Winter  
Mém Acad Sciences = Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France (seit 1818 für 1816) Paris, Firmin-Didot et Cie

†Metall = Metallurgie (seit 1904) Halle a S, W Knapp (Zerfällt seit Oktober 1912 in zwei Zeitschriften 1 Metall und Erz, 2 Ferum)

Monatsb f Chem = Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserl Akademie der Wissenschaften in Wien (seit 1880) Wien In Kommission bei Alfred Holder

Münch Sitzber = Münch Ber = Sitzungsberichte der mathematisch physik.

kalischen Klasse der K B Akademie der Wissenschaften zu Munchen (seit 1871) München In Kommission bei G Franz

Naton Phys Lab = The National Physical Laboratory, Teddington, Collected Researches (seit 1903), London, Harrison and Sons

†Nature = Nature, a weekly illustrated journal of science (seit 1869) London und New York, Macmillan & Co

†Naturwiss = Die Naturwissenschaften, Wochenschrift für die Fortschritte der Naturwissenschaft, der Medizin und der Technik (seit 1913) Berlin, J. Springer

Phil. Mag = The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine, and Journal of Science (seit 1798) London, Taylor & Francis (Entspricht den Annalen der Physik) 1 Serie 1821–1826 12 Bde, 2 Serie 1827–1832 11 Bde, 3 Serie 1832–1850 37 Bde, 4 Serie 1851–1875 50 Bde, 5 Serie 1876–1900 50 Bde, 6 Serie 1901 ff

Phil. Trans. = Philosophical Transactions of the Royal Society of London (seit 1665) London

Phys Rev = The Physical Review A journal of experimental and theoretical physics (seit 1894) Lancaster, Pa and Ithaca, N Y 1 Serie 1894–1912 35 Bde 2 Serie 1913 ff

Phys Soc of London = The Physical Society of London Proceedings (seit 1874) London, „The Electrician“ Printing & Publishing Co Ltd

Phys ZS. = Physikalische Zeitschrift (seit 1899) Leipzig, S Hurzel

Proc Amer Acad = Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences (seit 1848) Boston, Mass Library of The Amer Acad of Arts and Sciences

Proc. Roy. Soc = Proc London = Proceedings of the Royal Society, Series A Mathematical and physical sciences (seit 1832 bez 1856) London, Harrison & Sons

†Rad = Le Radium, Radioactivité, Electronique Radiations, Ionisation, Phenomenes cosmiques (seit 1904) Paris, Masson et Cie (Enthält in jedem Heft eine einseitig gedruckte Bibliographie der Radioaktivität für Zettelkataloge)

Rec trav chim = Recueil des travaux chimiques des Pays Bas et de la Belgique (seit 1882) Leide, A W Sythoff

Rep Brit Ass = Report of the meeting of the British association for the advancement of science (seit 1833 für 1831 ff) London, John Murray

†Rev Métall = Revue de Métallurgie Directeurs Henry Le Chateher et Leon Guillet Paris H Dunod et E Pinat (seit 1904 Enthält im Hauptteil eine Bibliographie und in besonderem Teile Referate)

†Samml. chem. u. chem-techn. Vortr. = Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (seit 1896) Stuttgart, F Enke (Zusammenfassende Berichte)

†Science Abstracts, Section A Physics, Compiled and edited by the Institution of Electrical Engineers in association with The Physical Society of London, with the Co operation of the American Physical Society etc (seit 1898) London, E & F N Spon, Limited, New York, Spon & Chamberlain (monothob, ein Physikalisches Zentralblatt)

†Scientia (Rivista di Scienza) (seit 1909) Bologna Leipzig, in Kommission bei W Engelmann

Séances Soc Franç de Phys = Séances de la Société Française de Physique (seit 1873) Paris, au siège de la société, 44 rue des Rennes

†Sci J = The American Journal of Science (seit 1819) New Haven, Connecticut, The Tuttle, Morehouse & Taylor Co 1 Serie 1819–1845 49 Bde, 2 Serie 1846 bis 1870 50 Bde, 3 Serie 1871–1895 50 Bde, 4 Serie 1896 ff

Trav et Mém Bur intern Poids et Mes = Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures (seit 1881) Paris, Gauthier Villars

†Umsch = Die Umschau Übersicht über die Fortschritte und Bewegungen auf dem Gesamtgebiet der Wissenschaft und Technik (seit 1897) Frankfurt a M, H Bechhold

Verh d. D Physk. Ges. = Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (seit 1882) Braunschweig, Fr Vieweg & Sohn Verh Phys Ges Berlin 1883–1898, 17 Bde, Verh d. D Phys Ges 1899 (Bd 1), seit Bd 5 (1893) mit halbmönatlichem Literaturverzeichnis der Fortschritte der Physik; Verhandlungen und Literaturverzeichnis führen den gemeinsamen Titel Berichte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.

Verh d Ges D Naturf u Arzte = Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Arzte (seit 1890) Leipzig F C W Vogel

Verh d Kgl Akad v Wetensch Amsterdam = Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, Amsterdam (seit 1854) Amsterdam, J. M. Muller

Vierteljahr d naturf Ges Zurich = Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zurich (seit 1847 bez 1856) Zurich In Kommission Beer & Co

Wien Ber = Sitzungsberichte der mathematisch naturwissenschaftlichen Klasse der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (seit 1848) In Kommission bei Alfred Holder (Titeldrucke auf Seidenpapier für Zetteltataloge)

†ZS anal Chem = Zeitschrift für analytische Chemie (seit 1862) Wiesbaden, C W Kreidel

†ZS f angew Chem = Zeitschrift für angewandte Chemie (seit 1887) Leipzig, O Spamer (Mit Referaten)

ZS f. anorg. Chem. = Zeitschrift für anorganische Chemie (seit 1892) Hamburg und Leipzig L Voss

†ZS D Ing = Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure (seit 1857) Berlin, J Springer (Mit Referaten)

†ZS f Elektrochem = Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, herausgeg von der Deutschen Bunsengesellschaft (seit 1894) Halle a. S. W Knapp (Mit wissenschaftlicher Literaturübersicht und technischem Repertorium)

†ZS f Instrk = Zeitschrift für Instrumentenkunde Organ für Mitteilungen aus dem gesamten Gebiete der wissenschaftlichen Technik Herausgeg unter Mitwirkung der Physikalisch Technischen Reichsanstalt (seit 1881) Berlin, J Springer

†ZS f Kolloidchem = Kolloid-Zeitschrift = Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide (seit 1906) Dresden und Leipzig, Th Steinkopff (mit Bibliographie der Kolloidchemie)

ZS f Phot = Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie (seit 1903) Leipzig, J A Barth

ZS. f. phys. Chem. = Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre (seit 1887) Leipzig, W Engelmann (bis Bd 56 [1906] auch Referate)

†ZS f Unterr = Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht (seit 1887) Berlin, J Springer

Für bibliographische Zwecke sei noch verwiesen auf

Catalogue Tarif à prix forts et nets, comprenant les journaux, revues et publications périodiques publiés à Paris et suivi d'une table systématique Paris H Le Soudier

Österreichische Post-Zeitungsliste II (internationaler Dienst) Beab vom K K Post Zeitungs Amt I in Wien Wien, Druckerei und Verlags Aktiengesellschaft, vorm R v Waldheim (Erscheint jährlich mit 11 monatlichen Nachträgen)

Preisliste der durch das Kaiserliche Postzeitungsamt in Berlin und die Kaiserlichen Postanstalten des Reichspostgebietes im Jahre zu beziehenden Zeitungen, Zeitschriften usw Berlin, Reichsdruckerei (Erscheint jährlich mit 12 monatlichen Nachträgen)

Zeitschriften Adreßbuch von H O Sperl Stuttgart, H O Sperl (Erscheint seit 1853 jährlich)

## 8 Einige zur Orientierung besonders geeignete, zwanglos erscheinende Sammlungen.

Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien, herausgeg von E Wiedemann Braunschweig, Fr Vieweg & Sohn (seit 1904)

Veröffentlichungen für Ingenieure und Studierende, herausgeg von E B G Teubner (seit 1908)

Wissen und Können, Sammlung von Einzelschriften aus reiner und angewandter Wissenschaft, herausgeg von B Weinstein Leipzig, J A Barth (seit 1908)

Sammlung Gesetzen (kurze, klare Einzeldarstellungen) Leipzig, G J Goschonsche Verlagshandlung (seit 1889)

Wissenschaft und Hypothese, Sammlung von Einzeldarstellungen aus dem Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie I

Gesamtgebiet der Wissenschaften mit besonderer Berücksichtigung ihrer Grundlagen und Methoden, ihre Endziele und Anwendungen Leipzig und Berlin, B G Teubner (seit 1904)

• Aus Natur und Geisteswelt, Sammlung wissenschaftlich gemeinverständlicher Darstellungen Leipzig und Berlin, B G Teubner (seit 1899)

Wissenschaft und Bildung, Einzeldarstellungen aus allen Gebieten des Wissens, herausgeg. von P. Herre Leipzig, Quelle & Meyer (seit 1907)

• Bücher der Naturwissenschaft, herausgeg. von S Günther Leipzig, Ph Reclam jun (seit 1908)

• Webers Illustrierte Handbücher Leipzig, J J Weber

• Monographs on Physics, edited by Sir J J Thomson and Fr Herton, London, Longmans, Green and Co

• Monographs of Inorganic and Physical Chemistry, edited by A Findlay, London, Longmans, Green and Co

• Scientia, Série physico mathématique, Paris, Gauthier Villars

Nouvelle collection scientifique, Directeur E Borel, Paris, F Alcan

Bibliothèque de Philosophie Scientifique, dirigée par G Le Bon, Paris, E Flammarion

## 9 Taschenbücher.

Taschenbuch für Mathematiker und Physiker, herausgegeben von Felix Auerbach und R Rothe, 3 Ausgabe 1913 Leipzig und Berlin, B G Teubner (seit 1908) (Enthält auch Personalien)

Chemikerkalender, herausgegeben von R Biedermann (2 Teile) Berlin, J Springer (jährlich seit 1880)

Annuaire pour l'an , publié par le Bureau des Longitudes (seit 1793) Paris, Gauthier Villars (In Jahren mit gerader Zahl physikalische und chemische Daten, in Jahren mit ungerader Zahl meteorologische, geographische, statistische und Geldwährungsdaten)

Hütte, Des Ingenieurs Taschenbuch, herausgeg. vom Akademischen Verein Hütte 3 Bde 21 Auflage Berlin 1911, W Ernst & Sohn

Deutscher Kalender für Elektrotechniker begründet von F Uppenborn (2 Teile) München und Berlin, R Oldenbourg (jährlich seit 1884)

## 10. Adreßbücher, Bezugsquellen und Ähnliches.

Adreßbuch der lebenden Physiker, Mathematiker und Astronomen des In und Auslandes und der technischen Hilfskräfte 2 Aufl Leipzig, J A Barth 1909

Adreßbuch der Chemiker, herausgeg. vom Verein Deutscher Chemiker (Soll demnächst erscheinen)

Adreßbuch der Deutschen Präzisionsmechanik und Optik und verwandter Berufs zweige (Glasinstrumentenindustrie, Elektromechanik), 3 Aufl, Berlin, F u M Harwitz 1906

Bezugsquellen, zusammengestellt aus dem Anzeigenteil der Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 10 Ausgabe 1912, Berlin, J Springer (jährlich gratis)

Bezugsquellennachweisen von Stahl und Eisen Düsseldorf, Verlag Stahllosen. (jährlich gratis)

Hubert Joly, Technisches Auskunftsbuch für das Jahr 1913 Eine alphabetische Zusammenstellung des Wissenswerten aus Theorie und Praxis auf dem Gebiete des Ingenieur- und Bauwesens unter besonderer Berücksichtigung der neuesten Errungenschaften, Preise und Bezugsquellen Leipzig, K F Köhler 1912 (Erscheint jährlich)

S Herzog, Elektrotechnisches Auskunftsbuch, Alphabetische Zusammenstellung von Beschreibungen, Erklärungen, Preisen, Tabellen und Vorschriften München und Berlin, R Oldenbourg 1904

H Blücher, Auskunftsbuch für die chemische Industrie, 8 Aufl 1912/13, Berlin Fr Siemenroth 1912

Bezugsquellen der Chemischen Industrie hier durch die Chemische Industrie in den blauen Zeitungen

C Epu ar 1913 Paris, Etablissements Poulenc Frères (Erscheint jährlich seit 1909)

## 11. Liste von Formelzeichen.

aufgestellt durch die Deutsche Bunsen-Gesellschaft und angenommen von dem V Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin (1908) <sup>1)</sup>

$p, P$ gewöhnlicher und osmotischer Druck,	$N$ Brechungskoeffizient, „ „
$v$ Volumen,	$\kappa$ Leitfähigkeit in reziproken Ohm pro Zentimeterquadrat,
$T$ absolute Temperatur,	$\eta$ Konzentration (Grammäquivalente pro Kubikzentimeter),
$\theta$ Celsius-Temperatur,	$\Lambda = \frac{v}{\eta}$ Äquivalentes Leitvermögen, „
$t$ Zeit, „	$\Lambda_{\infty}$ Äquivalentes Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung,
$\delta$ Dichte,	$\gamma$ Dissoziationsgrad,
$\Delta$ Dampfdichte, bezogen auf Luft	$K$ Gleichgewichtskonstante des Gesetzes der chemischen Massenwirkung,
$\tau_0, \varphi_0, \theta_0$ kritische (Großen (Druck, Volumen, Temperatur),	$E$ Spannung,
$\pi, \varphi, \delta$ reduzierte Zustandsgrößen (Druck, Volumen, Temperatur),	$W$ Widerstand,
$Q$ Wärmemenge,	$I$ Stromintensität,
$U$ innere Energie,	$\epsilon$ Einzelpotential, Zersetzungsspannung,
$a$ Atomgewicht ( $O = 16$ ),	$\epsilon_s$ Potential gegen eine normale Wasserstoffelektrode,
$M$ Molekulargewicht ( $O_2 = 32$ ),	$\epsilon_r$ Potential gegen eine normale Kalomel-elektrode
$c$ spezifische Wärme,	
$c_p, c_v$ spezifische Wärme bei konstantem Druck bzw. Volumen,	
$C_p = c_p M$ Molekulärwärme bei konstantem Druck bzw. Volumen,	
$C_v = c_v M$ Molekulärwärme bei konstantem Volumen bzw. Volumen,	

### Konstanten

$R$ Gaskonstante pro Mol, festgelegt mit 0,8316 $10^6$ erg oder 0,0821 Liter-Atmosphären oder 1,985 g cal Bericht der Maßeinheitenkommission, ZS f Elektrochem 12, 1 (1906)	$A$ mechanisches Wärmeäquivalent 41,89 $10^6$ erg pro $15^{\circ}\text{-g cal}$
	$F$ Valenzladung (96 540 Coulomb pro Grammäquivalent)

### Abkürzungen im Text

2 n $\text{H}_2\text{SO}_4$ usw für zweifach äquivalent-normale Schwefelsäure usw	ladenes H-Ion, einfach negativ geladenes Cl-Ion, doppelt positiv geladenes Ba-Ion usw
H, Cl, Ba usw für einfach positiv geladenes Ion	

Von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft empfohlene Abkürzungen

Mol für Grammolekül,	EMK für elektromotorische Kraft,
A für Ampere,	DC für Dielektrizitätskonstante

<sup>1)</sup> Siehe ZS f Elektrochem 9, 68; ff (1903) Die Formelzeichen sind im vorliegenden Werk konsequent verwendet

12. Weitere vom Ausschuß für Einheiten und Formelgroßen (AEF) empfohlene, in diesem Werke gebrauchte Formelzeichen<sup>1)</sup>.

$l$ Länge,	$\mathfrak{H}$ Stärke des magnetischen Feldes,
$m$ Maße,	$\mathfrak{B}$ magnetische Dichte (Induktion),
$r$ Halbmesser	$\mu$ magnetische Durchlässigkeit (Permeabilität),
$d$ Durchmesser,	$\kappa$ magnetische Aufnahmefähigkeit (Suszeptibilität),
$\lambda$ Wellenlänge,	$Q$ Elektrizitätsmenge,
$c$ (Geschwindigkeit <sup>2)</sup> ),	$L$ Induktivität (Selbstinduktionskoeffizient),
$A$ Arbeit, mechanische und elektrische,	$C$ Elektrische Kapazität
$\alpha$ Wärmeausdehnungskoeffizient,	
$S$ Entropie,	
$v$ Verdampfungswärme,	
$\mathfrak{S}$ Magnetisierungsstärke,	

Elektrische Einheitsbezeichnungen

$A$ Ampere	$S$ Siemens	$W$ Watt
$V$ Volt	$C$ Coulomb	$F$ Farad
$\Omega$ Ohm <sup>1)</sup>	$J$ Joule	$H$ Henry

13. Einheitsbezeichnungen und mathematische Zeichen.

Da diese schon fast völlig einheitlich eingebürgert sind, sei auf eine Liste derselben verzichtet. Siehe solche in ZS f. Elektrochem **16**, 457 (1910), **17**, 921 (1911) und **18** 897 (1912)

<sup>1)</sup> Siehe ZS f. Elektrochem **15**, 759 (1909), **16**, 457 (1910), **18**, 396, 1017 (1912), **19**, 107, 572 (1913), **20**, 225 (1914)

<sup>2)</sup> Abweichend vom AEF



## Einleitung.

### 1. Das Werk und das Werkzeug des exakten Naturforschers <sup>1)</sup>.

Man teilt bekanntlich die gesamten Wissenschaften in die Geisteswissenschaften und die Naturwissenschaften ein <sup>2)</sup> Während die ersteren sich mit sinnlich nicht wahrnehmbaren Dingen beschäftigen, haben es die letzteren nur mit solchen Gegenständen zu tun, die durch die Sinne wahrgenommen werden und denen vor allem stets das Merkmal des Raumlichen anhaftet Die Grundlage für die Naturwissenschaften und gleichzeitig eine Brücke zu den Geisteswissenschaften bilden die mathematischen Wissenschaften <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> In den Definitionen des vorliegenden Abschnittes halte ich mich vorzugsweise an die klaren Ausführungen in dem didaktisch ausgezeichneten Lehrbuch der Physik von A. Hofler, S. 774—795, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1904 Als Literatur zu obigem Abschnitt führe ich an: J. Kant, Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft, herausgeg. von A. Hofler mit einem Nachwort A. Hoflers Studien zur gegenwärtigen Philosophie der Mechanik, Bd. 3a und b der Veröffentlichungen der philosoph. Ges. d. Univ. Wien, Leipzig, C. E. M. Pfeffer 1900, Edm. König, Kant und die Naturwissenschaft, Sammlung Die Wissenschaft, 22. Heft, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1907, F. A. Lange, Geschichte des Materialismus und Kritik seiner Bedeutung in der Gegenwart, 2 Bde., Leipzig, Ph. Reclam jun. 1905, Ed. v. Hartmann, Die Weltanschauung der modernen Physik, Leipzig, H. Haacke 1902, F. Paulsen, Einleitung in die Philosophie, 17—19. Aufl., S. 55—100, Stuttgart u. Berlin, J. G. Cotta'sche Buchhandlg. Nachf. 1907, H. v. Helmholtz, Einleitung zu den Vorlesungen über theoretische Physik, Leipzig, J. A. Barth 1903, Vorlesung und Reden, 2 Bde., 5. Aufl., Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1903, E. Mach, Die Mechanik in ihrer Entwicklung, 6. Aufl., Leipzig, F. A. Brockhaus 1908, E. Mach, Prinzipien der Wärmelehre, 2. Aufl., Leipzig, J. A. Barth 1900, E. Mach, Erkenntnis und Intuition, Skizzen zur Psychologie der Forschung, 2. Aufl., Leipzig, J. A. Barth 1906, L. Boltzmann, Populäre Schriften, Leipzig, J. A. Barth 1905, A. Hofler, Zur gegenwärtigen Naturphilosophie, Berlin, J. Springer 1904, eine sehr klare und schöne Monographie, deren Kenntnisnahme besonders warm empfohlen sei, O. D. Chwolson, Hegel, Haeckel, Kossuth und das zweite Gebot, 2. Aufl., Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1908, H. Poincaré, Wissenschaft und Hypothese, 2. Aufl., Leipzig und Berlin, B. G. Teubner 1906, H. Poincaré, Die Teilchen, Lehrbuch der physikalischen Chemie I

Die Naturwissenschaften selbst lassen sich in die Naturwissenschaften des Unorganisierten und des Organisierten teilen. Zu den ersteren zählen die Physik, die Chemie, die Mineralogie, die Astronomie, die Geonomie, die Geologie und die Physiogeographie, zu den letzteren die Botanik, Zoologie, Anthropologie, Physiologie und Biologie.

Wir selbst werden es nun mit den beiden Grundwissenschaften des Anorganischen zu tun haben, mit der Physik und der Chemie, zwischen denen die physikalische Chemie immer engere Beziehungen herstellt. Da die Physik<sup>1)</sup>, Chemie und physikalische Chemie ihre Resultate in quantitativer mathematischer Form darstellen können, nennt man diese Naturwissenschaften exakte. Bevor wir näher auf das Verhältnis dieser drei Wissenschaften eingehen, schicken wir einige einleitende Bemerkungen voraus.

Die moderne abendländische exakte Naturwissenschaft verarbeitet das dem menschlichen Geiste von den fünf Sinnen dargebotene raumzeitlich geordnete Material (Naturerscheinungen) mit Hilfe des Verstandes, d. h. des Organs für logische Schlußfolgerungen, und mit Hilfe einer noch höheren geistigen Fähigkeit, der Intuition, d. h. dem genialen Schauen. Der Zweck und das Ziel der Naturwissenschaft lassen sich von einem zweifachen Standpunkt betrachten. Erstens

---

Wert der Wissenschaft, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1906, H. Poincaré, Wissenschaft und Methode, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1919, P. Duhem, Ziel und Struktur der physikalischen Theorien, Leipzig, J. A. Barth 1908, P. Duhem, Die Wandlungen der Mechanik und der mechanischen Naturerklärung, übers. von Ph. Frank, Leipzig, J. A. Barth 1912, Lord Kelvin, Popular Lectures and addresses, 3 Bde., London, Macmillan and Co 1891, Sir O. Lodge, Leben und Materie, Berlin, K. Curtius 1908, P. Volkmann, Erkenntnistheoretische Grundzüge der Naturwissenschaften und ihre Beziehungen zum Geistesleben der Gegenwart, 2. Aufl., Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1910, P. Natani, Die logischen Grundlagen der exakten Wissenschaften, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1910. Siehe ferner außer der Sammlung Wissenschaft und Hypothese, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, noch die Abhandlungen zur Didaktik und Philosophie der Naturwissenschaft, herausgeg. von F. Porke, A. Hofler und E. Grimsehl, Berlin, J. Springer.

<sup>1)</sup> Eine Gesamtdarstellung des Wissens der abendländischen Völker bietet das großartige, im Erscheinen begriffene Monumentalwerk Die Kultur der Gegenwart, herausgeg. von Prof. P. Hinneberg, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner, seit 1906, eine lexikonartig geordnete Darstellung der Naturwissenschaften bietet das ebenfalls im Erscheinen begriffene Handwörterbuch der Naturwissenschaften, Jena, Gustav Fischer, seit 1912.

<sup>2)</sup> Betreffs dieser siehe das ebenfalls bei B. G. Teubner, Leipzig und Berlin erscheinende Resenwerk der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluß ihrer Anwendungen, seit 1898.

<sup>3)</sup> Die Astronomie können wir als angewandte Physik mit in die Physik einbegreifen.

strebt der Mensch die praktische Herrschaft über die Naturvorgänge durch Erkenntnis und Benutzung der die Naturvorgänge beherrschenden Gesetze an. Dies geschieht wieder dazu, um das menschliche Leben immer mehr von mechanischer Arbeit, von dem materiellen Druck des Daseins zu befreien, d. h. dem Geist zum Sieg über die Materie zu verhelfen. Zum zweiten stiebt die Naturwissenschaft die Aufführung eines imposanten, alle bekannten Naturerscheinungen umspannenden Gedankengebäudes an, sie sucht mit anderen Worten zu einer theoretischen Erkenntnis der Naturvorgänge zu kommen. Im Grunde genommen sind nur die Wege zur Erreichung des Zieles verschiedene, das Ziel selbst aber ein einziges, nämlich die Durchgeistigung der Materie, doch ist zu betonen, daß der Naturforscher am besten sowohl den praktischen als den theoretischen Weg zu beschreiten fähig sein soll.

Charakteristisch für sämtliche Naturwissenschaften ist die weitgehendste Verwendung von Beobachtung und Experiment. In den früheren Stadien der Wissenschaftsentwicklung herrscht die Beobachtung vor, d. h. eine absichtliche Wahrnehmung von Naturvorgängen, bei welcher jedoch der Beobachter nicht aktiv in den Verlauf der Erscheinungen eingreift. In den späteren Stadien der Wissenschaft herrscht das Experiment vor, d. h. die zielbewußte, beliebig oft wiederholbare Hervorrufung von Naturvorgängen unter sorgfältiger Auswahl der sie begleitenden Umstände. Durch Beobachtung und Experiment wird das große empirische, d. h. erfahrungsgemäße Tatsachenmaterial zutage gefördert, das der theoretischen Verarbeitung harzt. Wie schon gestreift, dürfen die Fragen, die der Forscher an die Natur richtet (Experimente), nicht planlos sein, sondern sie müssen von theoretischen Gesichtspunkten geleitet werden. Ein richtiges Experimentieren ist ohne eine mehr oder minder entwickelte Theorie unmöglich, ebenso ist aber auch eine Entwicklung der theoretischen Naturwissenschaft ohne Experiment nicht durchführbar.

Die Entwicklung des experimentellen Rüstzeuges, der experimentellen Technik, ist also für den Fortschritt der Naturwissenschaft von der höchsten Wichtigkeit, dies gilt ebenso im Gebiete der Physik für die Feinmechanik, wie im Gebiete der Chemie für die analytische und präparative Chemie.

Wir wollen nur an einige bewunderungswürdige Leistungen der wissenschaftlichen, experimentellen Technik erinnern, wie Präzisionswagen und Präzisionsuhren, Präzisionsthermometer, Mikroskope und Fernrohre, Spezialapparate und magnetische sowie elektrische Präzisionsinstrumente auf physikalischem Gebiet, den Gang der qualitativen und quantitativen Analyse, die mikrochemischen Methoden, die präzisen

Atom- und Molekulargewichtsbestimmungen und die mannigfaltigen Synthesen des organischen Chemikers auf chemischem Gebiet. Der ganze Fortschritt der exakten Naturwissenschaft ist mit diesen Leistungen der experimentellen Technik aufs innigste verwoben. Wenn auch nicht in so unmittelbarer Weise, so doch nicht minder wirksam sind auch die Beziehungen zwischen der Naturwissenschaft und der Großtechnik, sei es, daß es sich um Gewinnung von Energie, ihre Umwandlung und Verteilung (Dampfmaschinen, Dynamos, Gasmotoren, Turbinen, Akkumulatoren) oder um Stoffgewinnung (Beig- und Hüttenwesen), Stoffverarbeitung (mechanische und chemische Technologie) oder endlich um Verkehrswesen handelt.

Was das theoretische Rüstzeug des exakten Naturforschers anlangt<sup>1)</sup>, so ist zu bemerken, daß seine Tätigkeit mit dem bloßen Sammeln von Beobachtungen und der Anhaufung von Experimenten noch nicht zu Ende ist, sondern daß sich hieran noch eine Erklärung der Tatsachen, ein Verstehen ihrer Gründe zu schließen hat. Es müssen zu diesem Zweck die eine große Zahl von Tatsachen umschließenden Naturgesetze in quantitativer (mathematischer) Form aufgestellt werden. So sind z. B. die zahlreichen Beobachtungen über den freien Fall von Körpern von Galileo Galilei in das Fallgesetz

$$s = \frac{1}{2} g t^2$$
 zusammengefaßt worden. Hierbei ist es für den Natur-

forscher von großer Wichtigkeit, die Gültigkeitsgrenzen des Naturgesetzes aufzufinden, d. h. anzugeben, unter welchen Versuchsbedingungen und mit welcher Genauigkeit dasselbe gültig ist. So ist z. B. das Boyle-Mariottesche Gasgesetz nur für äußerst verdünnte Gase exakt gültig, während verdichtete Gase große Abweichungen von ihm aufweisen. Bei dem Aufstellen von Naturgesetzen geht der Forscher induktiv vor, d. h. er schließt von einzelnen Erfahrungen auf allgemeinere Sätze, wobei seine Resultate um so wahrscheinlicher sind, je größer die Zahl der zur Verfügung stehenden Erfahrungen ist.

Die Aufstellung von Naturgesetzen führt häufig zur Auffindung oder Aufstellung von Kräften bzw. Energien. Zu diesen wichtigen Begriffen kommen wir folgendermaßen. Wir gehen an die Bearbeitung aller, aus der sinnlichen Wahrnehmung stammenden Erfahrungen mit dem Kausalitätsprinzip heran, nach welchem wir zu jeder Veränderung eine Ursache zu denken gezwungen sind. Wir wollen damit

<sup>1)</sup> Die für jeden Naturforscher außerordentlich wichtige, ja unentbehrliche Ausbildung in Logik, Psychologie und Erkenntnistheorie liegt leider noch sehr im argen, obwohl der Naturforscher nur durch sie Klarheit über sein theoretisches Rüstzeug bekommt. Man sehe z. B. A. Höfler, Psychologie, Wien u. Prag, F. Tempsky 1897. etc.

sagen, daß dem Eintreten der Veränderung notwendigerweise eine oder mehrere Erscheinungen vorausgehen müssen, und daß dies jedesmal der Fall ist, wenn die besagte Veränderung eintritt. Die Regelmäßigkeit der Aufeinanderfolge zweier oder mehrerer Erscheinungen wird durch den Gedanken der notwendigen Verknüpfung erklärt. Die einer Veränderung mit Notwendigkeit vorausgehenden Tatsachen heißen Ursachen der Veränderung bzw. ihre Bedingungen. Wollen wir ausdrücken, daß eine Bedingung für eine Veränderung dauernd vorhanden ist, so nennen wir diese Bedingung Kraft. Wir können zwar, die Existenz dieser dauernden Bedingungen nicht direkt wahrnehmen, wir schließen aber auf sie aus dem gesetzmäßigen Eintreten der Erscheinungen. Wenn wir z. B. das Gravitationsgesetz auf die Wirkung einer Anziehungskraft zwischen ponderablen Massen zurückführen, so wollen wir damit sagen, daß jederzeit ein Etwas vorhanden ist, das bei gegebenen Bedingungen auch gegen unsere Absichten und Wünsche die Gravitationserscheinungen mit Sicherheit herbeizuführen befähigt ist. Diese Sicherheit des naturgesetzlichen Wirkens bei gegebenen Bedingungen zu jeder beliebigen Zeit ist es, worauf der Ausdruck Kraft abzielt.<sup>1)</sup> Wie ersichtlich, entstammt der Kraftbegriff der eigenen inneren Erfahrung des Menschen. Ebenso verhält es sich mit dem von ihm abgeleiteten Begriff der Energie, den wir weiter unten näher betrachten werden. Wo Kraft ist, ist auch Leistungsfähigkeit, ist das Vermögen, Arbeit zu vollbringen oder, anders ausgedrückt, Energie vorhanden.

Das Beobachten und Experimentieren und das Zusammenfassen des empirischen Materials zu mathematisch formulierten Naturgesetzen kennzeichnet vor allem die Experimentalphysik und die Experimentalchemie. Die theoretische Physik und die theoretische, allgemeine oder physikalische Chemie sind durch weitgehende mathematische Verarbeitung des von der Experimentalphysik und der Experimentalchemie dargebotenen Tatsachenmaterials mit Hilfe von Hypothesen und Theorien charakterisiert. Sucht man die empirisch gefundenen Tatsachen und Naturgesetze durch vermutete Notwendigkeitsbeziehungen zu erklären, so kommt man zu Hypothesen. Man zieht aus den Hypothesen auf logisch-mathematischem Wege Konsequenzen und prüft dieselben an Hand der Erfahrung. Widerspricht eine einzige Konsequenz der Hypothese der Erfahrung, so ist die Hypothese unrichtig. Stimmen möglichst viele Konsequenzen der Hypothese mit der Erfahrung, so nimmt die Wahrscheinlichkeit ihrer Richtigkeit immer

---

<sup>1)</sup> H. v. Helmholtz, Einleitung zu den Vorlesungen über theoretische Physik, S. 11, Leipzig, J. A. Barth 1909.

mehr zu — Eine Theorie faßt ein großes Tatsachengebiet in der Weise zusammen, daß sie ein System geordneter Erkenntnisse aufführt, welche die Begreifung des ganzen empirischen Gebietes von einheitlichen Gesichtspunkten ermöglicht. Es kommt häufig vor, daß Hypothesen, die sich gut bewähren und sich immer mehr Tatsachengruppen angliedern, zu Theorien werden. Charakteristisch für die Darstellungsweise der theoretischen, exakten Naturwissenschaft ist der deduktive Weg. Man geht von gewissen allgemeinsten, im Laufe der Erfahrungen erkannten Gesichtspunkten, den sog. Prinzipien, aus und entwickelt aus ihnen auf logisch-mathematischem Wege immer spezialisiertere Tatsachen<sup>1)</sup>, wobei dem Theoretiker insbesondere die Infinitesimalrechnung als wundervolles Instrument dient.

Es folgt aus der Natur der Sache, daß das empirische Beobachtungsmaterial und die unter genauer Beachtung der Gültigkeitsgrenzen aufgestellten Naturgesetze zu dem gesicherten Bestand der Naturwissenschaft gehören, daß dagegen die Hypothesen und Theorien mannigfachen Veränderungen unterliegen. Nichtsdestoweniger gehören sie zu den praktischsten Werkzeugen des Naturforschers, da nur durch sie die Beherrschung des sonst unübersichtlichen Tatsachenmaterials möglich ist. Weiter befriedigen aber gerade die umfassenden Theorien den Erkenntnisdrang des Menschen am meisten und lösen gleichzeitig ein ästhetisches und religiöses Gefühl aus. Die großen Lehngebäude der Atomistik (Kinetik) und Thermodynamik, der elektromagnetischen Lichttheorie und Elektrizität sind herrliche Meisterwerke des Menschengenies. Je weiter der Naturforscher in der Bearbeitung des empirischen Materials durch Aufstellung von Naturgesetzen, Hypothesen und Theorien vorschreitet, um so mehr waltet bei ihm die Intuition, das geniale Schauen vor und gewinnt seine Tätigkeit Ähnlichkeit mit der des Künstlers. Bei allen wahrhaft großen Naturforschern ist dieser künstlerische Zug leicht nachzuweisen. So schreibt z. B. einer der größten Atomistiker, L. Boltzmann<sup>2)</sup>: „Ich danke den Werken Goethes, dessen Faust vielleicht das größte aller Kunstwerke ist und dem ich die Mottos meiner ersten Bücher entnommen, Shakespeares usw. die höchste geistige Erhebung, aber bei Schiller ist es etwas anderes, durch Schiller bin ich geworden, ohne ihn könnte es einen Mann mit gleicher Bart- und Nasenform wie ich, aber niemals mich geben. — Wenn ein Zweiter einen Einfluß von gleicher Größenordnung auf mich ausgeübt hat, so ist es Beethoven. Aber ist es nicht charakteristisch, daß letzterer in seinem größten Werke zum Schlusse Schillein, und zwar nicht dem ausgereiften, sondern dem

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Sv. Arrhenius, Theorien der Chemie, S. 1, Leipzig, Akadem. Verlagsges. 1906.

<sup>2)</sup> L. Boltzmann, Populäre Schriften, Vorwort, Leipzig, J. A. Barth 1905.

in jugendlicher Begeisterung sprudelnden Schläue das Wort erteilt? „Doch nicht allein mit der künstlerischen Tätigkeit, sondern auch mit der des religiösen Gemüses hat die des wahrhaft großen Naturforschers Ähnlichkeit, indem ein solcher sich stets als ein Priester der Wahrheit fühlt. So sagt H. v. Helmholtz<sup>1)</sup> Der Forscher „sieht sich mit seinen kleinen Beiträgen zum Aufbau der Wissenschaft in den Dienst einer ewig heiligen Sache gestellt, mit der er durch enge Bande der Liebe verknüpft ist. Dadurch wird ihm seine Arbeit selbst geheiligt. Theoretisch begreifen kann das vielleicht ein jeder, aber diesen Begriff bis zu einem dringenden Gefühl entwickeln, dazu mag eigene Erfahrung nötig sein.“

Wir sehen durch die angeführten Gesichtspunkte, daß die Tätigkeit des Naturforschers über sein Gebiet hinausweist. In der Tat kann das Gedankengebäude der Naturwissenschaften nur durch das philosophische Genie<sup>2)</sup> geklärt werden, das gleich dem künstlerischen und religiösen Genie in den Tiefen des einen, allen Dingen zugrunde liegenden Geistes forscht.

Ich setze hier einige diesbezügliche Aussprüche großer Naturforscher her.

N. Copernicus<sup>3)</sup> „Wer sollte nicht, wenn er bei der mit göttlicher Weisheit geleiteten, heiligen Anordnung des Weltgebäudes sinnend verweilt, durch die stete Betrachtung davon und sozusagen durch den vertrauten Umgang damit zum Hochsten angetrieben und zur Bewunderung des allwirkenden Baumeisters der Welt geführt werden, in dem die höchste Glückseligkeit ist, in dem alles Gute gipfelt.“

J. Kepler<sup>4)</sup> „Das höchste Privilegium des Naturforschers ist, den Geist zu erkennen und die Gedanken Gottes nachzudenken.“

Sir Isaac Newton<sup>5)</sup> „Ich weiß nicht, wie ich der Welt erscheine, aber mir selbst komme ich vor wie ein Knabe, der am Meeresufer spielt und sich damit belustigt, daß er dann und wann einen glatten Kiesel oder eine schönere Muschel als gewöhnlich findet, während der große Ozean der Wahrheit unerforscht vor ihm liegt.“

M. Faraday<sup>6)</sup> Der Biograph Faradays, B. Jones, schließt

<sup>1)</sup> H. v. Helmholtz, Vorträge und Reden, 5. Aufl., 1. Bd., „Erinnerungen“ S. 20, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1903.

<sup>2)</sup> Es kann hier nur auf die indische Philosophie verwiesen werden, die die tiefsten Gedanken, die je in unserer Kulturgeschichte gefaßt worden sind, in sich birgt.

<sup>3)</sup> Zitiert nach J. Reinke, Die Kunst der Weltanschauung, Heilbronn, E. Salzer 1911.

<sup>4)</sup> Sir D. Brewster, Isaac Newtons Leben, Leipzig, G. J. Göschen 1838.

<sup>5)</sup> B. Jones, The Life and Letters of Faraday, Bd. II, S. 485, London, Longmans, Green and Co. 1870.

dessen Biographie mit folgenden Worten: „To complete this picture, one word must be said of his religion. His standard of duty was supernatural. It was not founded upon any intuition indeed of right or wrong, nor was it fashioned upon any outward expediencies of time and place, but it was formed entirely on what he held to be the revelation of the will of God in the written Word and throughout all his life his faith led him touch up to the very letter of it“.

J C I Maxwell<sup>1)</sup> „Das ganze Dasein ist Gottes bleibendes Werk, worin seine unendlich vollkommene, unabänderliche Vernunft ausgeprägt ist“<sup>2)</sup>

Lord Kelvin<sup>3)</sup> „Ueberwältigend starke Beweise einer weisen und gutig waltenden Zweckmäßigkeit umgeben uns überall, sie zeigen uns in der Natur den Einfluß eines freien Willens und lehren, daß alle lebendigen Wesen von einem beständig tätigen Schöpfer und Gesetzgeber abhängen“

Lord Kelvin, Biograph, Andrew Gray<sup>4)</sup>, charakterisiert das Wesen seines Helden mit den Worten „And also like Newton — in deed like all great men — he stood with deep reverence before the great problems of the soul and destiny of man. He believed, that Nature, which he had sought all his life to know and understand, showed every where the handiwork of an infinite and beneficent intelligence and he had faith, that in the end all, that appeared dark and perplexing, would stand forth in fulness of light“

J v Liebig<sup>5)</sup> „Überall, wo es den blöden Sinnen des Menschen verborgen ist, einen Blick in die Tiefe der Schöpfung zu werfen, erkennt er die Größe und Weisheit des Urhebers der Welt“

H v Helmholtz<sup>6)</sup> „Wu, Staubchen auf der Fläche unseres Planeten, der selbst kaum ein Sandkorn im unendlichen Raum des Weltalls zu nennen ist, haben wahrlich Grund genug stolz zu sein, daß es uns gegeben ist, ‚die unbegreiflich hohen Werke‘ in tiefer Albert langsam verstehen zu lernen“

---

<sup>1)</sup> Siehe Anm 3 der vorigen Seite

<sup>2)</sup> Siehe auch L Campbell u W Garnett, Life of James Clerk Maxwell, S 329 f, London, Macmillan and Co 1884 und den Schluß von Maxwells Theorie der Wärme, deutsch von F Auerbach, Breslau, Mauksche u Beierdt 1877

<sup>3)</sup> Siehe Anm 3 der vorigen Seite

<sup>4)</sup> Andr Gray, Lord Kelvin, an Account of his Scientific Life and Work (Schlußteil), London, J M Dent and Co, New York, E P Dutton and Co 1906

<sup>5)</sup> Siehe Anm 3 der vorigen Seite

<sup>6)</sup> H v Helmholtz, I c 2 Bd, Die Tatsachen in der Wahrnehmung, S 247



## 2. Die Beziehungen zwischen Physik, Chemie und physikalischer Chemie.

Wir gehen nunmehr auf unser engeres Thema ein, und erörtern zunächst die Beziehungen zwischen Physik, Chemie und der sie verbindenden physikalischen Chemie

In der Physik werden bekanntlich nur solche Veränderungen an sinnlich wahrnehmbaren Gegenständen (Körpern) betrachtet, die nicht allzu tiefgreifende sind, bei denen also die große Mehrzahl der Eigenschaften der Körper unverändert bleibt. Betrachtet man z. B. den freien Fall eines Körpers, so ändert sich hierbei nur sein Ort und seine Geschwindigkeit, seine anderen Eigenschaften, wie Masse, Größe, Gestalt, Farbe, Temperatur, chemisches Verhalten usw., bleiben konstant. Man hat es bei der Bewegung mit einer physikalischen Erscheinung zu tun — Bringt man dagegen einen Körper, wie z. B. Eisenpulver, mit einem zweiten, z. B. Schwefelpulver, zusammen und erhitzt sie, so entsteht Schwefeleisen. Hier haben wir es mit einer tiefgreifenden, sprunghaften Veränderung der Ausgangskörper zu tun, der beschriebene Vorgang ist eine chemische Erscheinung. Fast alle Eigenschaften der Stoffe, wie Größe, Gestalt, Farbe, elektrisches und magnetisches, sowie chemisches Verhalten usw., werden bei ihr völlig verändert.

Eine reinliche, haarscharfe Trennung der Physik und der Chemie ist jedoch nicht durchführbar und auch gar nicht wünschenswert. Es ist Aufgabe der physikalischen Chemie, das Grenzgebiet zwischen den beiden Schwesterwissenschaften, der Physik und der Chemie, zu bearbeiten. Vergleicht man die beiden genannten Wissenschaften bezüglich ihrer Vollkommenheit, so wird man nicht zögern, der Physik den Vorrang vor der Chemie zu geben. Der einzige brauchbare Maßstab für den Rang einer jeden Wissenschaft wird aus der Beurteilung des Grades resultieren, bis zu welchem diese Wissenschaft ihr großes (empirisches) Tatsachenmaterial rationell (vernunftgemäß) zu durchdringen vermag. Speziell im Bereich der Naturwissenschaften des Anorganischen ist weiter, wie bereits erwähnt, die quantitative, exakte Erfassung der Verhältnisse von größter Wichtigkeit, und es läßt sich behaupten, daß eine anorganische Naturwissenschaft um so exakter und um so vollkommener ist, je mehr sie von den mathematischen Wissenschaften durchdrungen wird.

Dies ist nun bei der Physik infolge der geringeren Kompliziertheit der studierten Vorgänge in weit höherem Maße der Fall als bei der Chemie. Die physikalischen Vorgänge sind viel weitergehend erkannt als die chemischen.

Von diesem Gesichtspunkte aus können wir die physikalische Chemie auch definieren als diejenige Wissenschaft, die die komplizierteren chemischen Erscheinungen durch die einfacheren physikalischen Erscheinungen zu erklären, d. h. auf sie zurückzuführen sucht. Mit anderen Worten kann man auch sagen, daß die physikalische Chemie die experimentellen und theoretischen Methoden der Physik auf die chemischen Erscheinungen anzuwenden sucht.

Es ist selbstverständlich, daß, sowie wir nicht umhin können, die Nachbarwissenschaften der physikalischen Chemie zu berühren, wir auch ihre Berührungspunkte mit den technischen Gebieten werden des öfteren erwähnen müssen. Es erlangen ja doch die technischen Gebiete durch die Wissenschaften mächtige Impulse und umgekehrt. Oft ist die Praxis der Theorie weit voraus und ebenso oft hat die Wissenschaft schon Gebiete erschlossen, deren praktische Nutzbarmachung noch gar nicht zu erkennen ist.

Kurz wollen wir uns hier noch an die wichtigsten historischen Entwicklungsstufen der Physik und der Chemie erinnern, indem wir die Namen einiger mit ihnen verknüpfter großer Forscher zitieren, und wollen den Zeitpunkt des Einsetzens der modernen physikalischen Chemie markieren.

Die moderne Physik hebt bekanntlich bald nach der heliozentrischen Reform des Nikolaus Copernicus (1473—1543) mit der klassischen Mechanik an, die durch Galileo Galilei (1564—1642), Johannes Kepler (1571—1630), Christian Huyghens (1629—1695) und Isaac Newton (1642—1727) geschaffen und durch J. L. Lagrange (1736—1813) sowie P. S. Laplace (1749—1827) vollendet wurde. Auf die Mechanik folgte der Zeit nach in der Entwicklung die Optik [Newton, Huyghens, Th. Young (1773—1829), A. Fresnel (1788—1827), J. C. I. Maxwell (1831—1879)], auf diese die Wärmelehre [S. Carnot (1796—1832), J. R. Mayer (1814—1878), H. v. Helmholtz (1821—1894), J. P. Joule (1818—1889), W. Thomson (Lord Kelvin) (1824—1907), R. Clausius (1822—1888), J. C. I. Maxwell, L. Boltzmann (1844—1906), J. D. van der Waals], während sich die Lehre von der Elektrizität und dem Magnetismus am spätesten entwickelte [M. Faraday (1791—1867), J. C. I. Maxwell, H. Heitz (1857—1894), H. A. Lorentz].

Von einer modernen Chemie kann man jedoch erst in viel späterer Zeit als von einer modernen Physik sprechen. Man datiert bekanntlich die moderne Chemie von der Einführung der Waage in dieselbe durch A. L. Lavoisier (1743—1794). Ihre erste Periode (1775 bis 1828) ist wesentlich dem Ausbau der anorganischen Chemie ge-

widmet [Cl L Berthollet (1748—1822), J L Gay-Lussac (1778 bis 1850), J Dalton (1760—1829), J J Berzelius (1779—1848)], ihre zweite Periode (1828 bis zum Auftreten der physikalischen Chemie, ca 1890) weist das mächtige Aufblühen der organischen Chemie auf [F Wöhler (1800—1882), J v Liebig (1803—1873), J B A Dumas (1800—1884), A W v Hofmann (1818—1892), A Kekulé (1829 bis 1896), M. Berthelot (1827—1907)] Von einer physikalischen Chemie kann man zwar bald nach Lavoisier sprechen, indem zu Anfang des 19. Jahrhunderts die Stöchiometrie begründet wurde [J Dalton, J L Gay-Lussac, A v Humboldt (1769—1859), Am Avogadro (1776—1856), A M Ampère (1775—1836)], doch fehlte es trotz der Betätigungen hervorragender Männer, wie H Kopp (1817—1892), R Bunsen (1811—1902), M Berthelot, L Meyer (1830—1895), Dm Mendelejew (1834—1907), St Cannizzaro (1826—1910), an großen theoretischen Gesichtspunkten, so daß man erst seit der Entdeckung des Massenwirkungsgesetzes (1867) durch C M Guldberg (1836—1902) und P Waage (1833—1900), seit den phasentheoretischen Untersuchungen (1876) von J W Gibbs (1839—1903) und insbesondere seit der Anwendung der zwei Prinzipien der Thermodynamik auf chemische Prozesse (1884) durch J H van't Hoff (1852—1911), seiner Theorie der Lösungen (1885), der elektrolytischen Dissoziationstheorie von Sv Arrhenius (1887), der osmotischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung von W Neinst (1888/89), sowie endlich der organischen Tätigkeit von W Ostwald (Lehrbuch 1884, Zeitschrift für physik Chemie 1887) von einer modernen physikalischen Chemie sprechen kann, die seit ihrem Hervortreten mit einer lebhafteren Entwicklung der anorganischen Chemie Hand in Hand geht Auch bezüglich der organischen Chemie ist von seiten der physikalischen Chemie eine Befruchtung zu erwarten, wie dies schon einmal bei der Einführung der Stereochemie (van't Hoff 1877) geschehen ist Diese Befruchtung ist wohl hauptsächlich durch eine weitgehende Klärung des Valenzbegriffs zu erhoffen

Während die Forschung in der physikalischen Chemie der Periode von 1890—1905 hauptsächlich dem Ausbau des durch die großen oben genannten Theorien eröffneten Gebietes gewidmet war, kann eine neue schöpferische Periode dieser Wissenschaft seit der Entdeckung eines dritten thermodynamischen Prinzips durch W Neinst (1906) datiert werden, eines Prinzips, das mit der Quantentheorie von M Planck (1900) aufs engste verwandt ist Diese neue Periode der physikalischen Chemie ist weiter durch eine immer sicherere Begründung der Atomistik sowie durch das Eindringen der Strahlungstheorie und Elektronik charakterisiert

Im folgenden werden wir, bevor wir auf die systematische Behandlung der physikalischen Chemie eingehen, uns mit einigen Grundprinzipien der physikalisch-chemischen Lehre vertraut machen. Hierbei bauen wir vorläufig nur auf den geläufigsten chemischen, mechanischen und thermischen Erscheinungen auf, während die weniger geläufigen aus der Optik, Elektrizität und Magnetismus erst später in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden.

# Einige Grundprinzipien der physikalischen Chemie.

## I. Die allgemeinsten chemischen (materiellen) Gesetze.

### a) Grundgesetze der Stochiometrie Atomtheorie.

#### 1 Elemente und Verbindungen.

Die uns umgebenden sinnlich wahrnehmbaren Gegenstände, denen allen das Merkmal der Raumlichkeit, eine bestimmte Form oder Gestalt, ein bestimmtes Volumen (Größe), Gewicht und Masse, Farbe usw. zukommen, bezeichnen wir als Körper. Wir denken hierbei nur an unorganisierte Körper, also nicht an Pflanzen- oder Tierkörper bzw. Teile von ihnen, sondern an solche, die sich im Mineralreich vorfinden, bzw. an solche, wie sie die chemische Technik schafft.

Man kann die verschiedenen Körper erfahrungsgemäß in eine große Zahl von Klassen (Arten) sondern und zwar derart, daß alle Körper einer und derselben Klasse in der größten Zahl ihrer physikalischen und in allen chemischen Eigenschaften übereinstimmen, während sie in einigen wenigen physikalischen Eigenschaften individuell variieren. Von diesen letzteren Eigenschaften der Körper seien hauptsächlich genannt ihr Ort im Raume, ihr Bewegungszustand, ihre Gestalt, ihr Gesamtvolumen, ihr Gesamtgewicht, ihre Gesamtmasse und ihre Temperatur. Verschiedene Eisenstücke sind zwar beispielsweise in den letztgenannten Eigenschaften im allgemeinen individuell verschieden, der große Komplex der übrigen Eigenschaften wie Farbe, Härte, Schmelzpunkt, Siedepunkt, magnetische Eigenschaften, elektrische Leitfähigkeit, chemisches Verhalten beim Zusammenbringen mit Körpern anderer Klasse ist aber der gleiche. Betrachtet man die Körper unter Abstraktion ihrer für physikalisch-chemische Betrachtungen nicht charakteristischen Eigenschaften, wie Gestalt, Größe usw., so beachtet man nur ihre stofflichen Eigenschaften. Die Klassen, in die man von diesem Gesichtspunkt die Körper teilt, nennt man Stoffklassen. Man kommt so durch praktische

Abstraktion nicht charakteristischer Eigenschaften der Körper zu den Begriffen der verschiedenen Stoffe, die zur Beherrschung der physikalisch-chemischen Erfahrungsmannigfaltigkeit sehr geeignet sind<sup>1)</sup>

Es ist nun weiter zu beachten, daß man die Stoffe wieder in homogene und heterogene Stoffe teilen kann. Homogene Stoffe werden solche sein, deren kleinste<sup>2)</sup> Teile noch völlig gleichartig erscheinen, während dies bei den heterogenen nicht zutrifft. Ein Stück Granit z. B. stellt sich schon dem bloßen Augenschein als ein Gemenge dieser verschiedenen Stoffe dar, der weißen Quarzteilen, der rötlichen Feldspatteilchen und der glänzenden Glimmerteilchen. Ein Stück gediegenen Kupfers zeigt dagegen auch bei mikroskopischer Untersuchung seiner Teilchen keine Verschiedenheit in der Farbe und ebenso erweisen sich die Teilchen auch in allen anderen Beziehungen mit Ausnahme der oben abstrahierten Eigenschaften als gleich. Da man die heterogenen Stoffe oder Gemenge durch physikalische Operationen (mechanische Trennung, Schlammern, Filtrieren, Zentrifugieren usw.) in homogene Stoffe überführen kann, so wollen wir vorläufig nur die letzteren betrachten. Die homogenen Stoffe scheiden sich wieder in reinen Stoffe und in Lösungen. Eine Lösung, z. B. Kochsalz in Wasser, ist zwar homogen, indem ihre Teilchen keine Verschiedenheit erkennen lassen, solange man die Lösung intakt läßt, sie ist aber durch einfache physikalische Operationen, z. B. durch Verdampfen, leicht in zwei verschiedene homogene Teile, das Salz und das Wasser, zu zerlegen. Bei reinen Stoffen, z. B. Eisen oder Kochsalz, ist dagegen eine solche Zerlegung in verschiedene Bestandteile durch einfache physikalische Operationen, wie Kristallisieren oder Verdampfen, nicht möglich. Die Lösungen sind als homogene Mischungen von zwei oder mehreren reinen Stoffen aufzufassen.

Aber auch die reinen Stoffe lassen sich noch in zwei Klassen sondern, in die Elemente und die Verbindungen. Unterwirft man nämlich nach den Methoden der präparativen Chemie die verschiedenen reinen Stoffe allen möglichen physikalischen Agentien, wie

<sup>1)</sup> Der aus den verschiedenen individuellen Stoffklassen abstrahierte allgemeine Begriff des Stoffes oder der Materie schlechthin kann nicht mehr rein naturwissenschaftlich, sondern nur erkenntnistheoretisch metaphysisch definiert werden. Wir können unter Materie dasjenige Etwas verstehen, welches auf unsere Sinnesorgane einwirkt und uns raum zeitlich erscheint. Wegen der Subjektivität unserer Sinnesempfindungen (sekundäre Qualitäten) und unserer raum zeitlichen Anschauung (primäre Qualitäten) sind unsere Vorstellungen nur Zeichen für das auf unsere Sinne Wirkende, das materiell Wirkliche (H. v. Helmholtz, Die Tatsachen in der Wahrnehmung, in Vorlesungen und Reden, 1. Aufl., Bd. II, S. 213—247, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1903).

<sup>2)</sup> Aber noch nicht mit molekularen Dimensionen vergleichbare

✓ B sehr hohen Temperaturen, dem elektrischen Strom (Elektrolyse) usw., oder bringt man sie mit anderen reinen Stoffen (chemischen Agentien), zusammen, so lassen sich die einen noch in voneinander verschiedene reine Stoffe zerlegen, während dies bei den anderen nicht möglich ist. Die nicht weiter zerlegbaren reinen Stoffe nennt man Elemente, zum Unterschied von den zerlegbaren reinen Stoffen, die Verbindungen heißen. Man kennt heute etwa 80 Elemente. Wie ersichtlich, ist der Begriff des Elementes vom Stande der Technik abhängig, indem reine Stoffe, die zu einer Zeit noch nicht zerlegt werden konnten, zu einer anderen mit vorgeschrittenen Hilfsmitteln sehr wohl zu spalten sind. Auf Gesichtspunkte, von denen aus eine vom Stande der Technik unabhängige Definition der Elemente möglich erscheint, werden wir im Laufe unserer Betrachtungen (periodisches System, Bau der Materie) zurückkommen. Ebenso werden wir gelegentlich der Erörterung der radioaktiven Erscheinungen gewisse Modifikationen des Elementbegriffes betrachten.

Dem Gesagten können wir noch nach W. Ostwald<sup>1)</sup> erläutern hinzufügen, daß eine Einreihung der Körper in verschiedene Stoffklassen nur dadurch möglich ist, daß an den Körpern nicht alle möglichen Kombinationen von Eigenschaften vorkommen, sondern ganz bestimmte, charakteristische. Diese Kombinationen sind sogar so charakteristisch, daß man von den außerordentlich vielen Eigenschaften eines bestimmten herausgegriffenen Körpers nur einige wenige zu kennen braucht, um mit Sicherheit die Stoffklasse des Körpers zu erkennen. Hierdurch wird erst eine chemische Analyse ermöglicht. Es ist aber noch des weiteren zu beachten, daß die für eine Stoffklasse charakteristischen Eigenschaften mit quantitativer Genauigkeit den verschiedenen Körpern dieser Klasse zukommen.

Der Begriff des Elementes in seiner modernen Form stammt bekanntlich von R. Boyle (1627—1691). Dieser Begriff bringt insofern eine große Vereinfachung des chemischen Tatsachenmaterials mit sich, als sich zeigen läßt, daß alle bekannten, in dem Reich des Anorganischen oder Organischen vorkommenden Stoffe sich in die ca. 80 Elemente zerlegen bzw. aus ihnen aufbauen lassen. Jedem Stoffe lassen sich seine Elemente eindeutig zuordnen. Diese letzten Bausteine der Stoffe lassen

<sup>1)</sup> W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, 3. Aufl., Leipzig, W. Engelmann 1912; W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl., Leipzig, W. Engelmann 1909. Ostwald bemüht sich in den einleitenden Kapiteln dieser Werke besonders um die saubere Herausarbeitung der physikalischen und chemischen Grundbegriffe. Siehe auch J. H. van't Hoff, Die chemischen Grundlehren nach Menge, Maß und Zeit, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1912.

sich vorläufig nicht ineinander verwandeln<sup>1)</sup>, so daß man auch von einem Gesetz der Erhaltung der Elemente sprechen kann

## 2. Das absolute Maßsystem, die Einheiten von Raum, Zeit, Kraft, Masse und Gewicht.

Das absolute Maßsystem, welches von C Fr Gauß<sup>2)</sup> (1777—1855) und W Weber<sup>3)</sup> (1804—1891) in die Wissenschaft eingeführt wurde, basiert, wie wir wissen, auf den drei Grundeinheiten der Länge, der Zeit und der Masse, welche Zentimeter (cm), Sekunde (Sek) und Gramm (g) heißen. Als Einheit der Länge wird bekanntlich in diesem Maßsystem der 100 Teil eines Platinstabes bei 0° Celsius angesehen, der in Paris als „Meter“ aufbewahrt wird. Er ist ungefähr gleich dem  $4,10^6$  Teil eines Erdmeridians und wird Zentimeter genannt. Als Einheit der Zeit nimmt man den 86400 Teil des sog mittleren Sonnentages an, welchen man eine Sekunde nennt. Wenn man die zu einem sich in gleicher Weise wiederholenden Vorgang, wie z B den Schwingungen eines Pendels, nötige Zeit als Grundlage der Zeitmessung nimmt, so kann man sich von der gleichförmigen Umdrehung der Erde um ihre Achse überzeugen, bzw die eben definierte Sekunde bequem reproduzieren.

Zum Verständnis der Masseneinheit ist der Kraftbegriff nötig, den wir schon kurz (S 5) streiften. Überall da, wo in der Natur Veränderungen vor sich gehen, sagt man, daß Kräfte wirksam sind. Hierbei werden wir durch die Analogie mit den Bewegungen unseres eigenen Körpers geleitet, bei welchen Veränderungen wir uns der wirksamen Kräfte stets bewußt sind. Laßt man ein und dieselbe konstante Kraft (z B den Zug eines Gewichtes oder die Spannung einer elastischen Feder) nacheinander auf verschiedene ursprünglich ruhende Körper wirken, die beweglich angeordnet sein sollen, so werden die von ihr an den Körpern bewirkten Bewegungszustände verschieden sein. Die Körper geraten nämlich in gleichförmig beschleunigte Bewegung, ihre Beschleunigungen sind jedoch im allgemeinen verschieden. Nennt man  $s$  den

<sup>1)</sup> Eine durch uns nicht willkürlich beeinflussbare Verwandlung tritt nur bei den radioaktiven Erscheinungen auf (siehe weiter unten).

<sup>2)</sup> C Fr Gauß, Die Intensität der elektromagnetischen Kraft auf absolutes Maß zurückgeführt. In der Sitzung der Kgl Ges d Wissenschaft zu Göttingen am 15 Dezember 1832 vorgelesen. Herausgeg von E Doin in Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr 53, Leipzig, W Engelmann 1894.

<sup>3)</sup> W Weber u R Kohlrausch, Fünf Abhandlungen über absolute elektrische Strom- und Widerstandsmessung (1840, 1851, 1856, 1862). Herausgeg von R Kohlrausch in Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr 142, Leipzig, W Engelmann 1904.



vom Körper in der Zeit  $o$  (Anfang der Kraftwirkung) bis  $t$  zurückgelegten Weg in Zentimetern, so ist bekanntlich seine Geschwindigkeit  $c$  zur Zeit  $t$  als der Quotient aus dem unendlich kleinen Wegzuwachs  $ds$  in dem auf den Zeitpunkt  $t$  folgenden unendlich kleinen Zeitteilchen  $dt$  und eben diesem Zeitteilchen  $dt$  aufzufassen ( $c = \frac{ds}{dt}$ )

während seine Beschleunigung  $g$ , also die durch die Kraft hervorgerufene Veränderung seines Bewegungszustandes, zur Zeit  $t$  als der Quotient aus dem unendlich kleinen Geschwindigkeitszuwachs  $dc$  in dem unendlich kleinen, auf  $t$  folgenden Zeitteilchen  $dt$  und eben diesem Zeitteilchen  $dt$  zu definieren ist ( $g = \frac{dv}{dt}$ ). Da ein und dieselbe konstante

Kraft den verschiedenen Körpern ganz verschiedene Beschleunigungen erteilt, kommt man leicht zu der Vorstellung, daß die verschiedenen Körper der bewegenden Kraft verschiedene Bewegungswiderstände entgegenzusetzen, oder daß sie, wie man sagt, verschiedene Trägheit bzw. Masse haben. Denkt man sich die wirkende konstante Kraft durch irgend eine beliebige Einheitskraft angenähert gemessen<sup>1)</sup>, so kann man beobachten, daß, wenn man die auf einen und denselben Körper wirkende, jedesmal konstante Kraft verdoppelt, verdreifacht bzw. ver- $n$ -facht, auch die Beschleunigung des Körpers sich verdoppelt, verdreifacht, ver- $n$ -facht, die Beschleunigungen, die ein und derselbe Körper durch verschiedene konstante Kräfte erfährt, sind den angewendeten Kräften proportional. Man kann sich also vorstellen, daß der Bewegungswiderstand oder die Masse  $m$  eines und desselben Körpers beim Angriff verschiedener Kräfte konstant ist, d. h. dem Körper dauernd zukommt. Man kommt so zu der Grundgleichung der Mechanik (Galileo Galilei)<sup>2)</sup>

$$p = m \cdot g \quad (1)$$

„Kraft gleich Masse mal Beschleunigung“, in welcher die Masse  $m$  als Quotient  $\frac{p}{g}$  (Kraft durch Beschleunigung) bzw. als Proportionalitätsfaktor erscheint. Man kann nun für Meßzwecke in der Weise vorgehen, daß man die Einheit der Masse ebenso willkürlich wie

<sup>1)</sup> Man kann z. B. als Einheitskraft eine beliebige elastische Feder nehmen und eine Vervielfachung der Kraft durch Verwendung einer größeren Anzahl von gleichen Federn bewirken.

<sup>2)</sup> Galileo Galilei, Unterredungen und mathematische Demonstrationen über zwei neue Wissenszweige, die Mechanik und die Fallgesetze betreffend, nebst Anhang über den Schwerpunkt einiger fester Körper (1638). Aus dem Italienischen übersetzt und herausgeg. von A. v. Oettingen in Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Leipzig, W. Engelmann, Nr. 11, 1 u. 2. Tag (1890), Nr. 24, 3 u. 4. Tag, 2. Aufl. (1904), Nr. 25, 5 u. 6. Tag (1891).

die von Raum und Zeit festlegt und darauf die Einheit der Kraft und alle übrigen mit den drei Grundgrößen (Raum, Zeit und Masse) zusammenhängenden physikalischen oder chemischen Größen basiert. Man definiert dementsprechend als Einheit der Masse den 1000 Teil derjenigen Platinmasse, die in Paris als „Kilogrammasse“ aufbewahrt wird, und nennt sie Gramm (g). Unter der Einheit der Kraft im absoluten Maßsystem, das man auch CGS-System nennt, wird man dann eine solche Kraft verstehen, die, auf die Masseneinheit von 1 g konstant wirkend, ihr eine Beschleunigung von 1 cm pro Sekunde erteilt. Man nennt diese Kräfteinheit eine Dyne oder ein Dyn. Man definiert also die Größe einer Kraft  $p$  quantitativ nach dem Vorgange von Galilei durch die Größe der Beschleunigung  $g$ , die sie einer Masse  $m$  erteilt, d. h. durch die Größe ihrer kinetischen Wirkung. Praktisch mißt man die Größe einer Kraft bekanntlich nicht kinetisch durch die von ihr hervorgerufenen Beschleunigungen, sondern statisch, indem man ihr durch andere bekannte Vergleichskräfte das Gleichgewicht hält. Die kinetische und statische Methode ergeben das gleiche Resultat für das Maß einer Kraft<sup>1)</sup>.

Es hat sich nun gezeigt, daß, wenn man die Massen zweier Körper  $m_1$  und  $m_2$  durch die Beschleunigungen, die ihnen eine beliebige Kraft erteilt, mißt, ihre Massenanziehung (Gravitation)  $f$  sich durch den Ausdruck (Isaac Newton)

$$f = G \frac{m_1 m_2}{r^2} \quad (2)$$

wiedergeben läßt, in dem  $r$  die Entfernung der beiden Massen und  $G$  eine Konstante (Gravitationskonstante) ist, deren Größe nur von den Maßeinheiten von  $f$ ,  $m$  und  $r$  abhängt. Mißt man die Kraft in Dynen, die Masse in Gramm, die Entfernung in Zentimetern, so hat die

Gravitationskonstante  $G$  den numerischen<sup>2)</sup> Wert  $\frac{1}{14950\,000}$ . Daß die anziehende Kraft zwischen zwei Körpern gerade ihren Bewegungswiderständen (Trägheiten) proportional ist, ist vorläufig bekanntlich nicht weiter auf einfachere Tatsachen zurückzuführen. Versteht man unter  $m_2$  in Gl. (2) die Masse der Erde, unter  $r$  den Erdradius, so bedeutet  $f$  die Kraft, welche die Erde auf einen an ihrer Oberfläche befindlichen Körper der Masse  $m_1$  ausübt. Diese Kraft nennt man bekanntlich das Gewicht des Körpers. Wie man aus Gl. (2) sieht, variiert das Gewicht eines Körpers mit dem Ort, an dem sich der Körper befindet, da mit dem

<sup>1)</sup> Weiteres betreffs des Kraft- und Massenbegriffs siehe in dem schon erwähnten ausgezeichneten Lehrbuch der Physik von A. Hölmer, S. 43 ff.

<sup>2)</sup> Siehe O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd. I, S. 210.

Otte sich die Größe  $r$  ändert. Die Kraft, mit der die Erde die Gramm-masse am Meeresniveau unter  $45^\circ$  Breite anzieht, beträgt 981 Dynen, da die Erde der Grammasse bekanntlich die Beschleunigung  $981 \frac{\text{cm}}{\text{Sek}^2}$

erteilt. Für gewöhnlich können wir die Variationen des Gewichtes eines Körpers mit seinem Ort an der Erdoberfläche vernachlässigen, zumal diese Variationen bei allen Körpern in gleicher Weise in Frage kommen, die relativen Gewichte der Körper also von dem Ort unabhängig sind.

Wie man aus Gl. (2) sieht, werden an einem und demselben Ort der Erde Körper verschiedener Massen von der Erde mit Kräften angezogen, die diesen Massen proportional sind. Man kann daher erstens die Dyne auch statisch als die Kraft definieren, mit der die Erde die Masse von  $\frac{1}{981}$  g, d. i. ca. 1 mg unter  $45^\circ$  Breite am Meeresspiegel anzieht. Zweitens hat man in der Vergleichung der mit dem Ort in ihren Einzelwerten, nicht aber in ihrem Verhältnis variierenden Körpergewichte mit Hilfe der Wage<sup>1)</sup>, deren elementare, aus der Gleichgewichtslehre folgende Theorie hier als bekannt vorausgesetzt werden muß, auch ein bequemes Mittel, um die an allen Orten konstanten Massen<sup>2)</sup> miteinander zu vergleichen.

### 3. Das Gesetz von der Erhaltung des Gewichts

Eines der grundlegendsten Gesetze der Chemie ist das von A. L. Lavoisier<sup>3)</sup> durch messende Verfolgung der chemischen Vorgänge mit der Wage aufgefundene Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes. Dieses besagt folgendes: Das Gewicht der bei einer chemischen Reaktion verschwindenden Ausgangsstoffe ist gleich dem Gewicht der bei der Reaktion entstehenden Endprodukte<sup>4)</sup>. Das Gesetz wird man am einfachsten prüfen, wenn man die chemische Reaktion in einem abgeschlossenen Gefäß vor sich gehen läßt, da unter

<sup>1)</sup> Siehe O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd. I, S. 337 f.

<sup>2)</sup> Ueber die Konstanz der Masse eines Körpers siehe auch das zweite Buch (Bau der Materie).

<sup>3)</sup> Als Vorläufer Lavoisiers ist der russische Dichterchemiker M. W. Lomonossow (1711–1765) zu nennen. Siehe z. B. P. Walden, Die Lösungstheorie in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge, Samml. chem. u. chem. techn. Vortr. 15, Stuttgart, F. Enke 1910. Siehe auch M. Später, Lavoisier und seine Vorläufer, ib. 15 (1910), endlich noch G. W. A. Kahlbaum u. Aug. Hoffmann, Die Einführung der Lavoisierschen Theorie im besonderen in Deutschland. I. Heft der Kahlbaumschen Monographien aus der Geschichte der Chemie, Leipzig, J. A. Barth 1897.

<sup>4)</sup> Bei den viel weniger tiefgreifenden physikalischen Vorgängen bleibt natürlich das Gewicht der Körper, an denen sie sich abspielen, ebenfalls konstant.

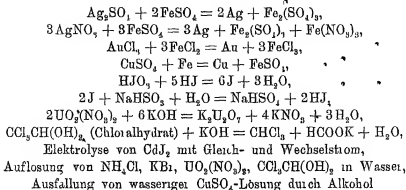
diesen Umständen keine Reaktionsprodukte verloren gehen können. Die exaktesten Untersuchungen zur Prüfung der Genauigkeitsgrenzen dieses Gesetzes hat H. Landolt<sup>1)</sup> (1831—1910) angestellt. Die zur Reaktion



bestimmten Substanzen wurden in Gefäße der in Fig. 1 abgebildeten Form gefüllt. Die Glasgefäße hatten ein Volumen von ca. 400 ccm und wogen im beladenen Zustande etwa 400—500 g (ca. 300 g Substanz). Die Reaktionssubstanzen wurden mittels langer Trichter getrennt in die beiden Schenkel eingefüllt und dann das Glasgefäß zugeschmolzen. Es wurden zwei gleichbeschickte Gefäße auf die beiden Schalen einer außerordentlich genauen Präzisionswaage gebracht und die beiden Gefäße mit Hilfe von gläsernen Zusatzkörpern, die mit Platindraht an sie gehängt wurden, in bezug auf das Volumen und das Gewicht so ausgeglichen, daß

ihre Differenz nur noch wenige Hundertstel Kubikzentimeter bzw. einige Milligramm betrug. Dann wurde durch eine große Zahl von Wagungen die Gewichts-differenz bis auf einige Tausendstel Milligramm präzise bestimmt. Durch Neigen des ersten Apparates mit geeigneten Vorrichtungen wurden die bisher in den beiden Schenkeln getrennten Substanzen unter Vermischung zur Reaktion gebracht. Hierauf wurde wieder durch eine Wagungsreihe die Gewichts-differenz der beiden Glasapparate bestimmt, endlich noch die Reaktion im zweiten Apparat vorgenommen und eine dritte Wagungsreihe durchgeführt. Bei allen Operationen wurden die größten Vorsichtsmaßregeln beobachtet, so wurden insbesondere berücksichtigt die Veränderung der an den Gefäßoberflächen haftenden Wasserhaut durch die bei der Reaktion auftretende Erwärmung und die eben dadurch bewirkte Volumvergrößerung der Glasgefäße, die infolge thermischer Nachwirkung nur sehr langsam völlig zurückgeht und somit sehr lange nach der Reaktion ein zu kleines Gewicht infolge vergrößerten Luftauftriebes vortauscht. Die einzelnen Wagungsreihen erstreckten sich deshalb auf mehrere Wochen. Indem zwei Apparate mit ganz indifferenten Substanzen beschickt wurden und den gleichen Operationen und Wagungen unterworfen wurden, wie die mit reaktionsfähigen Stoffen, bestimmte Landolt den Versuchsfehler zu  $\pm 0,03$  mg. Die untersuchten Reaktionen (alle bis auf eine in wässriger Lösung) waren die folgenden:

<sup>1)</sup> H. Landolt, Berl. Ber. 1898, 301—334, 1900, 266—298, 1908, 854—887, ferner H. Landolt, Ueber die Eichung der Masse bei chemischen Umsetzungen, Abhandlg. d. Deutsch. Bunsenges. Nr. 1, Halle a. S., W. Knapp 1909, H. Landolt, Ueber die Eichung der Masse bei chemischen Umsetzungen aus den Abhandlg. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. vom Jahre 1910, Berlin, in Kommission bei G. Reimer 1910.



Von den ausgeführten 48 Beobachtungen ergaben 23 eine Zunahme, 25 eine Abnahme des Gewichtes, doch lagen diese Differenzen unter der Versuchsfehlergrenze von  $\pm 0,03$  mg. Bis zu dieser Grenze, also bis zu etwa dem  $10^7$  Teile der Reaktionsmasse, ist also das Gesetz von der Erhaltung des Gewichts bei chemischen Umsetzungen exakt nachgewiesen<sup>1)</sup>

Da Gewicht und Masse, wie oben auseinandergesetzt, einander proportional gehen, kann man ebensogut von einem Gesetz der Erhaltung der Masse sprechen

#### 4. Das Gesetz der konstanten Proportionen.

Wenn man eine beliebige Menge einer beliebigen reinen chemischen Verbindung in ihre Elemente zerlegt und die Gewichtsmengen der letzteren nach den Methoden der analytischen Chemie bestimmt, so kann man feststellen, daß das Verhältnis der Gewichtsmengen der in der Verbindung enthaltenen Elemente stets dasselbe ist, welche Menge der Verbindung man auch der Analyse zugrunde gelegt hat. So findet man z. B., daß im Stickoxyd auf 14,01 g Stickstoff stets 16,00 g Sauerstoff kommen. Man nennt dieses Gesetz, welches von J. L. Proust<sup>2)</sup> (1755 bis 1826) aufgestellt wurde, das Gesetz der konstanten Proportionen. Es spricht jenes charakteristische Merkmal aus, das eine chemische Verbindung von einem bloßen physikalischen Gemenge trennt, dessen Bestandteile in beliebigen Verhältnissen zu der Mischung zusammengetreten können (Unterschied zwischen der definierten chemischen Verbindung Schwefeleisen und einer Mischung aus Schwefel- und Eisenpulver).

<sup>1)</sup> Betreffs Abweichungen von der Größenordnung von Million-tel Milligramm, die aus theoretischen Betrachtungen zu erschließen sind, siehe M. Planck, *Ann. d. Phys.* (4), 26, 1 (1908).

<sup>2)</sup> J. L. Proust, *Journal de physique*, 1801—1806.

### 5. Das Gesetz der multiplen Proportionen.

Es hat sich ferner gezeigt, daß es chemische Verbindungen gibt, welche zwar ein und dieselben Elemente enthalten, welche sich aber dadurch unterscheiden, daß das Verhältnis der Gewichtsmengen der in ihnen enthaltenen Elemente nicht das gleiche ist. So enthalten zwar das Stickstoffoxydul, das Stickstoffoxyd, das Salpetersäureanhydrid, das Stickstoffdioxid und das Salpetersäureanhydrid alle in gleicher Weise die Elemente Stickstoff und Sauerstoff, doch sind die Gewichtsverhältnisse verschieden, wie folgende Tabelle zeigt

Tabelle I

	Stickstoff	Sauerstoff
Stickstoffoxydul	14,01 Teile	8,00 Teile = 1 8,00 Teile
Stickstoffoxyd	14,01 "	16,00 " = 2 8,00 "
Salpetersäureanhydrid	14,01 "	24,00 " = 3 8,00 "
Stickstoffdioxid	14,01 "	32,00 " = 4 8,00 "
Salpetersäureanhydrid	14,01 "	40,00 " = 5 8,00 "

Für jede der fünf Verbindungen gilt das Gesetz der konstanten Proportionen, doch immer ein anderes konstantes Verhältnis. Betrachtet man jedoch die Gewichtsmengen Sauerstoff, die mit einer und derselben Menge Stickstoff<sup>1)</sup> (z. B. 14,01 g) in den verschiedenen Verbindungen vereinigt auftreten, so findet man, daß sie in einfachen rationalen, d. h. durch kleine ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnissen stehen. Diese Sauerstoffgewichtsmengen verhalten sich wie 1 2 3 4 5. Auch in allen anderen Fällen, wo eine Reihe von Verbindungen vorliegt, die aus den gleichen Elementen bestehen, findet sich dieses einfache rationale Verhältnis zwischen den Mengen eines Elementes, die mit der gleichen Menge eines zweiten Elementes in den verschiedenen Verbindungen auftreten. Man nennt dieses Gesetz, welches zu Anfang des 19. Jahrhunderts fast gleichzeitig und unabhängig von J. Dalton (1760—1829) und W. Wollaston (1766—1828) entdeckt wurde, das Gesetz der multiplen Proportionen.

### 6. Das Gesetz der Verbindungsgewichte.

Zu dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen gesellt sich nun als drittes Grundgesetz der Stochiometrie, d. h. der Lehre

<sup>1)</sup> Die Betrachtung ist natürlich relativ, man könnte ebensogut eine konstante Menge Sauerstoff zugrunde legen.

von den Mengenverhältnissen der Bestandteile von chemischen Verbindungen, das Gesetz der Verbindungsgewichte. Zu demselben kommt man folgendermaßen. Der Sauerstoff geht mit fast allen Elementen Verbindungen ein. Analysiert man dieselben (wir denken der Einfachheit halber vorläufig nur an Verbindungen von Typus  $AB$ , sog binäre, die nur zwei Elemente [ $A$  und  $B$ ] enthalten), so kann man leicht feststellen, welche Menge jedes Elements mit der gleichen Menge Sauerstoff (z B 16,00 g) eine Verbindung eingeht. Schreiben wir als Symbol für den Sauerstoff den Buchstaben  $O$ , für ein zweites und drittes Element  $B$  und  $C$  und verstehen wir unter den Symbolen  $O, B, C$  nicht allein die Elemente der Art nach, sondern auch speziell die Mengen von 16 g Sauerstoff, bzw die Mengen von  $B$  und  $C$ , die sich mit 16 g Sauerstoff verbinden, so können wir die Zeichen  $OB$  und  $OC$  als qualitative und quantitative Symbole für die untersuchten Verbindungen schreiben. Das Gesetz der Verbindungsgewichte besagt nun, daß, wenn man die Elemente  $B$  und  $C$  zu einer Verbindung zusammentreten läßt, sie nicht in einem beliebigen, wenn auch konstanten Mengenverhältnis zur Verbindung zusammentreten, sondern gerade in dem Verhältnis, in welchem die Mengen dieser Elemente in den Verbindungen  $OB$ , bzw  $OC$  stehen, oder in einem solchen, welches durch eine einfache rationale Operation daraus hervorgeht, mit anderen Worten läßt sich dann die Verbindung als  $BC$  oder als  $mBnC$  ( $B_mC_n$ ) schreiben, wo die Mengen  $B$  und  $mB$ ,  $C$  und  $nC$  in einfachen rationalen Verhältnissen stehen. Z B vereinigen sich 16,00 g Sauerstoff mit 70,92 g Chlor zu Chlormonoxyd und mit 137,37 g Baryum zu Baryumoxyd. Läßt man nun Baryum und Chlor zu Baryumchlorid zusammentreten, so vereinigen sich die 137,37 g Baryum, die 16,00 g Sauerstoff entsprechen, nicht mit irgend einer beliebigen Menge Chlor (z B mit 10 g oder mit 25 g), sondern gerade mit 70,92 g, also soviel, als im Chlormonoxyd mit 16,00 g Sauerstoff verbunden waren. Studiert man nun die mannigfaltigsten chemischen Verbindungen (binäre, ternäre und noch kompliziertere), so läßt sich jedem Element ein für allemal eine Zahl beilegen, durch die oder deren ganze rationale Vielfache die Gewichtsverhältnisse ausgedrückt werden können, mit denen das Element in die verschiedensten Verbindungen eingeht. Natürlich sind diese Zahlenwerte insofern willkürlich, als man einem Element, z B. oben dem Sauerstoff, zunächst eine beliebige Zahl (z B 16) beilegen muß, sodann lassen sich aber alle weiteren Zahlen an Hand der Analysen eindeutig finden. Diese Zahlen, durch die oder deren einfache ganzzahlige Vielfache die Gewichtsverhältnisse der Elemente in beliebigen Mengen ihrer Verbindungen ausgedrückt werden können, heißen Verbindungsgewichte. Das überaus wichtige Gesetz der Verbindungsgewichte ist gegen Ende

des 18. Jahrhunderts von J. B. Richter<sup>1)</sup> (1762—1807) ausgesprochen worden, es wurde von J. J. Berzelius<sup>2)</sup> (1779—1848), sowie von J. S. Stas (1813—1891) aufs genaueste geprüft<sup>3)</sup>. Speziell die Untersuchungen von Stas dürften etwa die gleiche Genauigkeit (10<sup>-6</sup> %) wie die von H. Landolt betreffs der Erhaltung der Masse haben<sup>4)</sup>.

Die stochiometrischen Grundgesetze erfahren nun eine lebhaftere Veranschaulichung und eine Erklärung durch die Atomtheorie, deren Grundlagen in den letzten Jahren außerordentlich gefestigt wurden.

## 7. Die Erklärung der stochiometrischen Grundgesetze durch Daltons Atomtheorie

Die Atomtheorie ist schon von den alten Griechen (Leukipp und Demokrit, 5. Jahrh. v. Chr.) in qualitativer Form<sup>5)</sup>, von John Dalton<sup>6)</sup> (1803) aber in quantitativer exakter Weise geschaffen worden.

Nach der Atomtheorie bestehen alle Elemente aus gleichartigen kleinsten, bei chemischen Reaktionen<sup>7)</sup> nicht weiter teilbaren Korpuskeln,

<sup>1)</sup> J. B. Richter, Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, Breslau 1791—1802, Anfangsgründe der Stochiometrie, 3 Bde, Breslau 1792—1798.

<sup>2)</sup> J. J. Berzelius, Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandteile der unorganischen Natur miteinander verbunden sind (1811—1812), herausgeg. von W. Ostwald in Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 35, Leipzig, W. Engelmann 1892.

<sup>3)</sup> J. S. Stas, Nouv. recherches sur les proportions chim. Bruxelles 1883 (Deutsch von L. Aionstein, Leipzig 1867).

<sup>4)</sup> Zu obigen stochiometrischen Abschnitten sind insbesondere W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, Stöchiometrie, Leipzig, W. Engelmann 1891 und ferner W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, sowie Grundriss der allgemeinen Chemie zu vergleichen, auch W. Ostwald, Prinzipien der Chemie, Leipzig, Akad. Verlagsges. 1907 und W. Ostwald, Der Werdegang einer Wissenschaft, Leipzig, Akad. Verlagsges. 1908.

<sup>5)</sup> Siehe insbesondere das glanzend geschriebene Werk von Th. Gomperz, Griechische Denker, eine Geschichte der antiken Philosophie, 2. Aufl., Bd. I, S. 254 bis 306 (Die atomistischen Physiker), Leipzig, Veit u. Co 1903. Vgl. auch K. Laßwitz, Geschichte der Atomistik, 2 Bde, Hamburg u. Leipzig, L. Voß 1890 und F. A. Lange, Geschichte des Materialismus und Kritik seiner Bedeutung in der Gegenwart, 2 Bde, Leipzig, Ph. Reclam jun. 1905.

<sup>6)</sup> J. Dalton u. W. H. Wollaston, Die Grundlagen der Atomtheorie, Abhandlungen (1803—1808) herausgeg. von W. Ostwald in Ostwalds Klassikern der exakten Wissenschaft Nr. 3, Leipzig, W. Engelmann 1889. Siehe ferner H. E. Roscoe u. A. Harden, Die Entstehung der Daltonschen Atomtheorie in neuer Beleuchtung, deutsch von G. W. A. Kahlbaum, 2. Heft der Kahlbaumschen Monographien zur Geschichte der Chemie, Leipzig, I. A. Barth 1898.

<sup>7)</sup> Siehe jedoch die radioaktiven Prozesse weiter unten.



den Atomen. Der elementare Stoff erfüllt also den Raum nicht kontinuierlich, sondern es sind zwischen diskreten Teilchen Zwischenräume vorhanden. Die einzelnen Atome sind wegen ihrer außerordentlichen Kleinheit direkt nicht sichtbar. Entsteht aus den Elementen eine Verbindung, so treten je ein oder je sehr wenige Atome des einen Elementes mit je einem oder je sehr wenigen Atomen der anderen Elemente zu einem kleinsten Teilchen der Verbindung zusammen. Auf diese Weise ist zunächst das Gesetz von der Erhaltung der Elemente veranschaulicht, ebenso aber auch alle stochiometrischen Gesetze. Nennt man nämlich das absolute Atomgewicht eines Elementes  $G_1$ , das eines zweiten  $G_2$  und treten nach den Anschauungen der Atomtheorie z. B. je ein Atom des einen Elementes mit einem Atom des zweiten Elementes zu einem Elementarteilchen der Verbindung in jedem Elementarprozeß zusammen, so müssen bei  $N$  Elementarprozessen die gesamten Gewichtsmengen der reagierenden Elemente sich wie  $NG_1$ ,  $NG_2$  oder wie  $G_1$ ,  $G_2$  verhalten. Wie groß auch immer die reagierenden Stoffmengen sind, stets muß beim Zusammentritt je eines Atomes der beiden Elemente zu einem Elementarteilchen der Verbindung das gleiche Gewichtsverhältnis resultieren, womit das Gesetz der konstanten Proportionen gedeutet ist. Da aber nach den Anschauungen der Atomtheorie nur ein oder wenige Atome des einen Elementes mit einem oder wenigen Atomen anderer Elemente zusammentreten können und die Gewichte einer, zweier oder mehrerer Atome eines und desselben Elementes in einfachen rationalen Verhältnissen stehen, so ist auch das Gesetz der multiplen Proportionen veranschaulicht. Endlich ist klar, daß auch das Gesetz der Verbindungsgewichte erklärt ist, wenn die Verbindungsgewichte der Elemente sich verhalten wie ihre Atomgewichte. Da nämlich an keinem chemischen Elementarprozeß weniger als ein Atom teilhaben kann, so müssen die Verhältnissverhältnisse jedes Elementes durch sein absolutes Atomgewicht oder einfache rationale Vielfache desselben ausdrückbar sein. Führt man statt der absoluten Atomgewichte relative ein, indem man das Atomgewicht eines Elementes, z. B. Sauerstoff (16,00), willkürlich wählt<sup>1)</sup>, und identifiziert man die relativen Atomgewichte mit den Verbindungsgewichten, so ist das Gesetz der Verbindungsgewichte als notwendige Konsequenz der Atomtheorie anzusehen.

Einen weiteren, außerordentlich wichtigen Ausbau hat die Atomtheorie durch die Molekulartheorie erfahren, die wir jetzt in ihren Grundlagen zu betrachten haben. Zu diesem Zwecke müssen wir zunächst die Eigenschaften eines sog. idealen Gases kennen lernen.

<sup>1)</sup> Ueber die Bestimmung von absoluten Atomgewichten siehe weiter unten.

## b) Die Gesetze der idealen Gase

### 1. Formart, Temperatur, Druck, Boyle-Mariottesches Gesetz

Die Stoffe können bekanntlich in drei Aggregatzuständen oder Formarten vorliegen, dem festen, flüssigen oder gasförmigen. Den festen Aggregatzustand können wir bis auf weiteres als einen solchen definieren, in welchem die Stoffe eine bestimmte Gestalt und eine bestimmte Raumerfüllung (Volumen) zeigen, den flüssigen bis auf weiteres als einen solchen, in dem die Stoffe für gewöhnlich die Gestalt des umschließenden Gefäßes annehmen<sup>1)</sup>, aber noch bestimmte Raumerfüllung zeigen, den gasförmigen endlich als denjenigen, in dem die Stoffe weder bestimmte Gestalt noch bestimmtes Volumen besitzen, sondern jeden ihnen dargebotenen beliebig gestalteten, beliebig großen Raum gleichmäßig und völlig erfüllen. Mit diesem gasförmigen Aggregatzustand wollen wir uns jetzt vorläufig beschäftigen. Er ist im allgemeinen von den beiden anderen auch dadurch ausgezeichnet, daß in jedem Kubikzentimeter eines von einem Gase erfüllten Raumes nur wenig Materie (Masse, Gewicht des betreffenden Stoffes) vorhanden ist. Je mehr Masse in dem Kubikzentimeter eines Stoffes unter den Versuchsbedingungen enthalten ist, um so dichter nennt man den Stoff. Man kann daher auch sagen, daß die Gase von den festen oder flüssigen Stoffen sich durch eine geringe Dichte auszeichnen. Hat man die Gase in einem sehr verdünnten Zustand, so lassen sich besonders einfache Gesetzmäßigkeiten an ihnen feststellen. Zu diesem Zwecke müssen wir aber zwei wichtige Versuchsbedingungen, nämlich die Temperatur und den Druck, beachten.

Wenn man an die verschiedenen Körper der Umgebung mit Hilfe des Warmesinnes herangeht, so zeigen sie einen verschiedenen Grad der Warmheit, sie sind heiß, lau, kalt. Die entsprechenden Wärmeempfindungen brauchen weiter nicht analysiert zu werden und sind jedermann geläufig. Diesen Grad der Warmheit, diese Intensität des Warmzustandes nennt man Temperatur. Die verschiedenen Körper zeigen nun bei verschiedenen Warmzuständen ein verschiedenes physikalisches Verhalten (verschiedene Volumina, Schmelzen, Verdampfen, Leuchten usw.). Man kann daher an diesen physikalischen Eigenschaften ihren Warmzustand, ihre Temperatur erkennen. Bekanntlich bedient man sich zur Erkennung und Messung der Temperaturen in der Wissenschaft nicht des Warmesinnes, sondern geeigneter Meßinstrumente. Wir denken hier vorläufig nur an die Flüssigkeitsthermometer, insbesondere an die Quecksilberthermometer, die durch ihre Volumenausdehnung ihre Temperatur erkennen lassen. Die Messung der Temperatur eines Körpers mit Hilfe

<sup>1)</sup> Entzieht man die Flüssigkeit dem Einfluß der Schwerkraft (z. B. durch Suspension in einer geeigneten zweiten Flüssigkeit), so nimmt sie Kugelgestalt an.

eines Thermometers wird bekanntlich nur durch den Erfahrungssatz ermöglicht, daß zwei sich berührende Körper nach einiger Zeit den gleichen Warmezustand, die gleiche Temperatur annehmen. Haben zwei Körper ungleiche Temperatur, so wird beim Zusammenbringen der heißere kalter und der kaltere heißer. Man sagt, es fließt Wärme von dem heißen Körper auf den kalteren bis zum Temperaturgleichgewicht über. Zur Temperaturmessung mit dem Thermometer ist noch der weitere Erfahrungssatz nötig, daß zwei Körper, die mit dem gleichen Thermometer den gleichen Warmezustand nacheinander anzeigen, auch miteinander zur Berührung gebracht, keine Änderung ihres Warmezustandes gegenseitig vornehmen, d. h. also gleiche Temperatur haben <sup>1)</sup>

Man wählt bekanntlich als bequem zu reproduzierende Temperaturpunkte den Gefrier- und Siedepunkt von reinem Wasser. Diejenige Temperatur, bei welcher reines Wasser unter einer Atmosphäre Luftdruck schmilzt, d. h. mit flüssigem Wasser im Gleichgewicht ist, heißt Gefrierpunkt des Wassers, er wird bekanntlich in der Celsiusskala als Nullpunkt genommen. Bei Eichung eines Quecksilberthermometers markiert man den Stand des Quecksilbers in der Thermometerkapillare, wenn man das Thermometer in gefrierendes oder schmelzendes Wasser taucht, als Nullpunkt. Der Stand des Quecksilbers in der Thermometerkapillare im Dampfe des bei einer Atmosphäre Luftdruck siedenden reinen Wassers wird ebenfalls markiert. In der Celsiusskala wird dieser Siedepunkt des Wassers mit 100 bezeichnet und die Thermometerkapillare zwischen der Nullmarke und der Hundertmarke in 100 gleiche Teile geteilt, welche Grade heißen. Die Celsiusskala wird über 100° einerseits und über 0° anderseits (negativ gerechnet) proportional fortgesetzt, wobei also die Temperaturgrade vorläufig durch die Volumausdehnung einer ganz bestimmten individuellen Substanz, des Quecksilbers, definiert sind. Um die Entwicklung der Flüssigkeitsthermometrie, die bereits auf Galileo Galilei zurückgeht, haben sich Forscher des 18. Jahrhunderts, wie Fahrenheit, Réaumur, Celsius <sup>2)</sup> Verdienste erworben. Es ist hervorzuheben, daß die Temperatur und ebenso der gleich zu behandelnde Druck nicht wie Längen, Räume, Zeiten usw. additive Größen, sondern vielmehr (nicht additive) Intensitäten sind. Während nämlich zwei Massen usw. sich in ihrer Wirkung addieren, tun dies zwei Temperaturen nicht. Zwei Körper gleicher Temperatur zusammen-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu insbesondere E. Mach, Prinzipien der Wärmelehre, 2. Aufl., S. 39—57, Leipzig, J. A. Barth 1900, oder H. v. Helmholtz, Vorlesungen über theoretische Physik Bd. VI, S. 1—12, Leipzig, J. A. Barth 1908.

<sup>2)</sup> Fahrenheit, Réaumur, Celsius, Abhandlungen über Thermometrie (1724, 1730—1738, 1742), herausgeg. von A. J. v. Oettingen in Ostwalds Klassikern Nr. 57, Leipzig, W. Engelmann 1894.

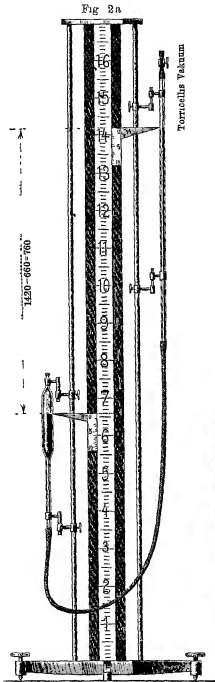
gebracht geben nicht die doppelte Temperatur, sondern die Temperatur bleibt unverändert

Was den Druck anbelangt, so stammt auch der Begriff dieser physikalischen Größe aus unserer inneren Erfahrung, aus unserer Muskelempfindungen. Er ist dem Kraftbegriff aufs engste verwandt. Es ist uns vollkommen geläufig, daß alle von der Erde angezogenen Körper, wenn sie durch eine Unterlage am Fall gehindert werden, auf diese Unterlage eine Kraft ausüben, auf sie drücken. Ebenso üben die Gase auf die Wände eines sie umschließenden Gefäßes infolge ihres Ausdehnungsbestrebens, das sie jeden ihnen dargebotenen Raum erfüllen läßt, eine Kraft, einen Druck aus. Ein auf konstanter Temperatur befindliches einheitliches Gas drückt bekanntlich nach allen Richtungen gleichmäßig. Man mißt den Gasdruck in Atmosphären. Man kommt dazu in einer Weise, die durch Fig 2 veranschaulicht wird<sup>1)</sup>

Ein langes, schmales Glasrohr (Fig 2a) wird durch einen Gummischlauch mit einem zweiten weiteren, als Quecksilberreservoir dienenden Glasgefäß verbunden. Beide Röhren sind an einem mit Skala versehenen Gestell beweglich montiert. Zur Ablesung des jeweiligen Standes der Quecksilbermenisken dienen mit Nummern versehene Zeiger. Das engere Glasrohr wird an seinem oberen Ende mit Schlauch und Quetschhahn versehen. Durch Anheben des Quecksilberreservoirs bis über die Höhe des geöffneten Quetschhahnes wird das engere Glasrohr, das wir Volumrohr nennen wollen, bis über den Quetschhahn mit Quecksilber gefüllt und dieser geschlossen. Senkt man nun das Quecksilberreservoir, wie in der Fig 2a gezeichnet, so stellt sich eine Niveaudifferenz von ca 760 mm zwischen den Quecksilbermenisken in beiden Röhren bei. Oberhalb des Quecksilbers im Volumrohr hat man den luftleeren Torricellischen Raum. Auf die Quecksilbersäule im Volumrohr wird von oben kein Druck ausgeübt, dagegen muß auf dem Quecksilber des Reservoirs nach den Gesetzen der Mechanik ein Druck lasten, der gleich dem Druck der die Niveaudifferenz bildenden Quecksilbersäule ist. Dieser Druck ist bekanntlich der mit der Witterung verändernde Luftdruck, der durch den Druck der ihm das Gleichgewicht haltenden Quecksilbersäule gemessen wird und mit der Witterung um den Druck einer 760 mm hohen Quecksilbersäule herum schwankt. Da nach einem Grundgesetz der Hydro- und Aeromechanik, dem Stevinschen Satz, der auf eine Flüssigkeits- oder eine Gasgrenzfläche ausgeübte Druck sich in diesen Medien nach allen Richtungen gleichmäßig, und zwar auf gleiche

<sup>1)</sup> Diese Figur ist dem vorzüglichen Lehrbuch der Physik von A. Höflel, S 188 entnommen. Der abgebildete Apparat ist von der Firma Rohsbeck, Wien I, Kärntnerstr 59 gebaut. Einen weiteren geeigneten Laboratoriumsapparat siehe bei H. A. Ericksen, ZS f. Unter 25, 48—44 (1912).

Flächen mit gleicher, auf  $n$ -fache Flächen mit  $n$ -facher Größe fort-  
pflanz, so ist, wenn nichts anderes angegeben, bei Gasdruckmessungen,



Boyles (Marottes) Gesetz für Verdünnung

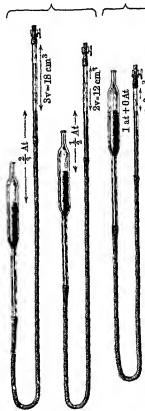


Fig. 2b

Druck und Volumen bei 1 Atm

(allgemeiner beim augenblicklichen Luftdruck)



Boyles (M's) Gesetz  
für Verdichtung

unter Druck schlechthin stets der auf 1 qcm Fläche zu verstehen. Den Druck einer Quecksilbersäule von 1 qcm Querschnitt und 76 cm Höhe bei 0° C<sup>1)</sup> unter 45° geographischer Breite am Meeresspiegel auf ihre Unterlage wälzt man für Druckmessungen an Gasen bekanntlich als Einheit und nennt ihn eine Atmosphäre. Da 1 ccm Quecksilber bei 0° C 13,596 g wiegt, so beträgt das Gesamtgewicht der 1 Atmosphäre ausmachenden Quecksilbersäule  $76 \cdot 13,596 = 1033,3$  g. Da unter den genannten Bedingungen 1 g mit der Kraft von 981 Dynen von der Erde angezogen wird, so ist der Druck von 1 Atm im CGS-System auch gleich  $1033,3 \cdot 981 = 1014000$  Dynen.

Wir denken uns nun das Volumrohr von Fig. 2 zum Teil mit einem Gase, z. B. mit trockenem Wasserstoff, gefüllt, es seien in ihm z. B. 6 cm Wasserstoff abgesperrt<sup>2)</sup>, wobei das Volumen bei gleichem Quecksilberstand in beiden Röhren gemessen wird. Es steht dann der Wasserstoff im Volumrohr nur unter dem äußeren Luftdruck, der, mit dem gleichen Apparat oder einem analog gebauten (Barometer) ermittelt wird. Er sei gerade 1 Atm. Durch Senken oder Heben des Quecksilberservous haben wir es in der Hand, das abgesperrte Gasvolumen zu vergrößern oder zu verkleinern, das Gas zu verdünnen oder zu verdichten, wie dies in Fig. 2b veranschaulicht ist. Wir können nun zu jedem Gasvolumen den zugehörigen Druck, unter dem das abgesperrte Gas steht, ablesen, indem wir von dem Druck einer Atmosphäre die entsprechenden Quecksilberniveaudifferenzen, in Atmosphären gerechnet, abziehen bzw. zu ihm zuzählen. Wir finden dann, wie groß auch immer die bei 1 Atm Druck eingesperrte Gasmenge sein mag, mit großer Annäherung die Beziehung erfüllt, daß das Produkt aus jeweiligem Druck  $p$  mal zugehörigem Volumen  $v$  für jede Gasmenge konstant ist, oder symbolisch

$$p v = \text{konstant} = k \quad (8)$$

Dieses Gesetz, welches von R. Boyle und von Edm. Mariotte (1620 bis 1684) unabhängig gefunden wurde, heißt das Boyle-Mariottesche Gesetz. Es hat zur notwendigen Voraussetzung, daß die herrschende Temperatur während der Veränderungen konstant bleibt. Die in Gl. (8) vorkommende Konstante variiert natürlich mit der Art, der Menge und der Temperatur des Versuchsgases. Sind diese drei Größen aber festgelegt, so ist es auch die Konstante. Da die doppelte Menge des Versuchsgases bei gleicher Temperatur und gleichem Druck  $p$  das doppelte Volumen  $2v$  einnimmt als die einfache Menge, so wird bei der Kompression der doppelten Menge auf  $v$  nach Gl. (8) ihr Druck  $2p$  be-

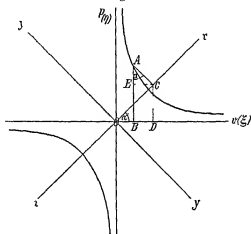
<sup>1)</sup> Mit der Temperatur variiert die Menge des in obigem Volumen enthaltenen Quecksilbers.

<sup>2)</sup> Querschnitt des Volumrohrs 1 qcm.

tragen Wir sehen daher, daß das Boyle-Mariottesche Gesetz auch besagt, daß die in einem konstanten Volum vorhandene Menge eines und desselben Gases bei konstanter Temperatur seinem Druck proportional ist

Das Boyle-Mariottesche Gesetz kann man sich leicht graphisch veranschaulichen, wenn man sich in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ( $\xi, \eta$ ) bei einem angenommenen Wert von  $k$  eine große Zahl von  $p$ - und  $v$ -Werten als Ordinaten und Abszissen einträgt, wie dies in Fig 3a (rechts oben) geschehen ist

Fig 3a



Wir verbinden die einzelnen  $p\sigma$ -Punkte durch eine Linie und erhalten eine das Boyle-Mariottesche Gesetz veranschaulichende Kurve, von der sich leicht zeigen läßt, daß sie eine gleichseitige Hyperbel ist. Wir nehmen einen beliebigen Punkt  $A$  auf der Kurve und zeichnen seine Koordinaten in dem rechtwinkligen Koordinatensystem  $\xi, \eta$ . Sodann zeichnen wir noch ein zweites rechtwinkliges Koordinatensystem  $x, y$ , das gegen das erste um den Winkel  $\sigma = 45^\circ$  gedreht ist. Während die Gleichung  $\xi \cdot \eta = k$  in dem ersten System für die Kurve gilt, ist die für das zweite System gültige ebenfalls leicht zu erhalten, wenn wir noch die Koordinaten von  $A$  im zweiten System eintragen und  $CD \parallel AB$  sowie  $EC \perp AB$  ziehen. Es gelten nämlich, wie ohne weiteres klar, die Gleichungen

$$OB = \xi, AB = \eta, OC = x, AC = y$$

$$OB = OD - BD = OD - CE, \text{ odat } \xi = x \cos \sigma - y \sin \sigma$$

$$AB = EB + EA = CD + EA, \text{ oder } \eta = x \sin \sigma + y \cos \sigma$$

Da für den Winkel  $\alpha = 45^\circ$  sowohl der Kosinus als der Sinus gleich

 $\frac{1}{\sqrt{2}}$  ist, gilt weiter

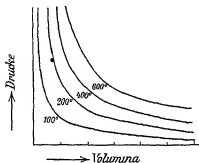
$$\xi \quad \eta = l = \left( \frac{x}{\sqrt{2}} - \frac{y}{\sqrt{2}} \right) \left( \frac{x}{\sqrt{2}} + \frac{y}{\sqrt{2}} \right) = \frac{x^2}{2} - \frac{y^2}{2}$$

bzw

$$x^2 - y^2 = 2l = a^2,$$

wo  $2l$  gleich einer neuen Konstante  $a^2$  gesetzt ist. Die letzte Gleichung geht aus der allgemeinen, aus ihrer Brennpunktdefinition folgenden, wohl bekannten Hyperbelgleichung  $b^2 x^2 - a^2 y^2 = a^2 b^2$  hervor, wenn man  $a^2 = b^2$  setzt. Dies letztere ist für eine gleichseitige Hyperbel

Fig 3b



( $\xi \quad \eta = l$ ), deren Asymptoten aufeinander senkrecht stehen und durch die  $\xi$ - bzw  $\eta$ -Achse repräsentiert werden, charakteristisch.

Mit der Gasart, der Menge und der Temperatur variieren die  $l$ -Werte von Gl (3), man bekommt daher mit Variation dieser Größe eine unendliche Schaar von gleichseitigen Hyperbeln, die man, weil sie sich auf konstante Temperatur beziehen, Isothermen nennt (Fig 3b). Sind die

drei Größen aber festgelegt, so kann man aus der entsprechenden Hyperbel für jeden  $v$ -Wert den zugehörigen  $p$ -Wert herauslesen.

## 2. Das Gay-Lussac-Charlessche Gesetz. Absolute Temperatur.

Während wir bisher das Verhalten eines Gases, als dessen Typus wir Wasserstoff genommen haben<sup>1)</sup>, bei konstanter Temperatur betrachteten und den Druck variierten, wollen wir jetzt den Druck konstant halten und die Temperatur variieren. Wir können dies mit Hilfe eines Apparates tun, der in Fig 4 abgebildet ist<sup>2)</sup>.

Die Apparatur von Fig 4 unterscheidet sich von der in Fig 2 nur dadurch, daß das Volumrohr mit einem Glasmantel umgeben ist, der z. B. mit Eiswasser (0° C) gefüllt werden kann. Es sollen z. B. 27,3 ccm getrockneten Wasserstoffs in dem Volumrohr bei 0° C und 1 Atm Druck abgesperrt sein<sup>3)</sup>. Schickt man dann Wasserdampf (100° C) durch das Mantelrohr, so dehnt sich das abgesperrte Gas aus und nimmt bei gleichem Stand des Quecksilbers in beiden Röhren einen Raum von sehr nahe 37,3 ccm ein. Füllt man dagegen Wasser von 50° C in das

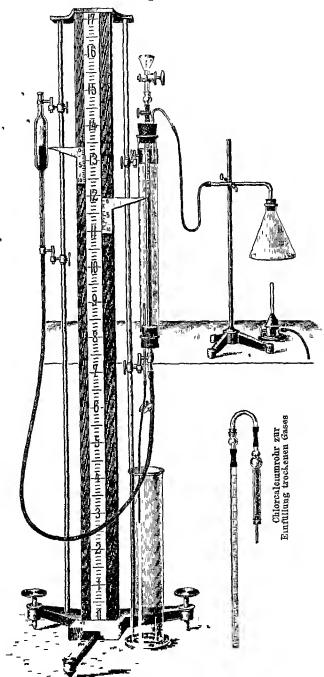
<sup>1)</sup> Ebenso gut können wir Stickstoff, Sauerstoff, Helium usw. nehmen.

<sup>2)</sup> Fig 4 ist dem Lehrbuch der Physik von A. Hofler, S. 269 entnommen.

<sup>3)</sup> Querschnitt des Volumrohrs 1 qcm, Stand des Quecksilbers bei der Messung in beiden Röhren gleich hoch.



Fig 4



Mantelrohr, so nimmt das Gas einen Raum von sehr nahe 32,3 ccm ein. Während also die Volumausdehnung bei 100° Temperaturerhöhung 10 ccm ist, ist sie bei 50° Temperaturerhöhung nur 5 ccm. Die Volumausdehnung ist also der Temperaturerhöhung direkt proportional. Dabei sehen wir, daß pro 1° Temperaturerhöhung die Volum-

ausdehnung sehr nahe 0,1 ccm oder  $\frac{1}{273}$  des Gasvolumens bei 0° C

ist. Dieser numerische Wert findet sich auch bei anderen schwer zu verflüssigenden Gasen, wie Stickstoff, Sauerstoff, Helium usw. mit sehr großer Annäherung vor. Man nennt die Zahl, welche angibt, welchen Bruchteil eines Gasvolumens bei 0° C seine Volumausdehnung bei 1° Temperaturerhöhung unter konstantem Druck ausmacht, den Ausdehnungskoeffizienten des Gases und bezeichnet ihn allgemein mit dem Buchstaben  $\sigma$ . Der Wert von  $\sigma$  schwankt bei den genannten

Gasen, wie erwähnt, nahe um  $\frac{1}{273} = 0,00367$  herum. Nennt man das

Volumen einer beliebigen Gasmenge bei 0° C unter beliebigem Druck  $v_0$ , bei der Temperatur  $\Theta$  dagegen  $v$ , so läßt sich das von J. L. Gay-Lussac (1778—1850) und von J. A. C. Charles (1746—1823) aufgestellte Volumausdehnungsgesetz der Gase<sup>1)</sup> folgendermaßen mathematisch formulieren

$$v = v_0 (1 + \sigma \Theta) \quad (4)$$

Diese Gleichung folgt unmittelbar aus der Proportionalitätsgleichung von Volumausdehnung und Temperaturerhöhung

$$\frac{v - v_0}{v_0} = \alpha \Theta \quad (5)$$

Es ist zu beachten, daß die Volumausdehnung stets in Bruchteilen gerade des Volumens bei 0° C ausgedrückt wird. Die von der Temperatur  $\Theta$  unabhängige Konstante  $\sigma$  ist von der Gasart, der Gasmenge und dem Gasdruck in weiten Grenzen unabhängig.

Wir können nun mit der in Fig. 4 abgebildeten Apparatur auch einen zweiten Versuch anstellen, bei welchem wir das Gasvolumen konstant halten, aber die Temperatur variieren. Wir schließen wieder in dem Volumrohr bei 0° C und 1 Atm. Druck (Quecksilber in beiden Röhren gleich hoch) 27,3 ccm trockenen Wasserstoff ab und lassen durch das Mantelrohr Wasserdampf von 100° C strömen. Wenn wir jetzt das Gasvolumen konstant auf 27,3 ccm halten wollen, müssen wir den

<sup>1)</sup> Das Gesetz ist übrigens auch von J. Dalton unabhängig gefunden worden. Siehe Das Ausdehnungsgesetz der Gase, Abhandlungen von Gay-Lussac, Dalton, Dulong u. Petit, Rudberg, Magnus u. Regnault (1802—1812), herausgeg. von W. Ostwald in Ostwalds Klassikern Nr. 44, Leipzig, W. Engelmann 1894.

Druck, unter dem das Gas steht, durch Heben des Quecksilberreservoirs bis auf sehr nahe 1,367 Atm, d. h. also um  $0,367 = \frac{100}{273}$  Atm, gegen<sup>1)</sup> über dem Anfangsdruck, steigen. Auch hier besteht Proportionalität zwischen der in Bruchteilen des Druckes bei  $0^\circ \text{C}$  ausgedrückten Drucksteigerung und der Temperaturerhöhung und zwar beträgt diese Drucksteigerung pro  $1^\circ$  Temperaturerhöhung gerade  $\frac{1}{273}$  des Druckes bei  $0^\circ \text{C}$ . Man nennt die Zahl, welche angibt, welchen Bruchteil des Gasdruckes bei  $0^\circ \text{C}$  die Druckvermehrung des Gases bei  $1^\circ$  Temperaturerhöhung und konstant gehaltenem Volumen ausmacht, den Spannungskoeffizienten des Gases und bezeichnet ihn, da er bei den früher angeführten Gasen numerisch sehr nahe gleich dem Ausdehnungskoeffizienten  $\left(\frac{1}{273}\right)$  ist, ebenfalls allgemein mit  $\alpha$ . Nennt man den Druck einer beliebigen Menge eines der angeführten Gase bei  $0^\circ \text{C}$   $p_0$ , den bei der beliebigen Celsius-temperatur  $\Theta$  dagegen  $p$ , so läßt sich dieses ebenfalls von Gay-Lussac und Charles aufgefundenen Gesetz mathematisch schreiben

$$p = p_0 (1 + \alpha \Theta), \quad (6)$$

welches ebenfalls aus der Proportionalitätsbeziehung zwischen Druck und Temperaturerhöhung folgt

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \alpha \Theta \quad (7)$$

Gl (6) gilt, wie Gl (5), unabhängig von Gasart, Gasmenge und Gasvolumen, in weiten Grenzen mit sehr guter Annäherung.

Die drei immer wiederkehrenden Großen Volumen  $v$ , Druck  $p$  und Temperatur  $\Theta$ , die für den Zustand einer bestimmten Menge eines bestimmten Gases maßgebend sind, heißen seine drei Zustandsgroßen.

Das Gay-Lussac-Charlessche Gesetz können wir uns, wie das Boyle-Mariottesche Gesetz, leicht graphisch veranschaulichen (Fig. 5).

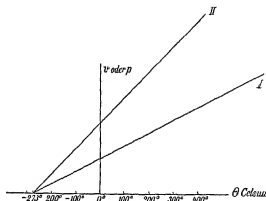
Wir tragen uns auf der Abszissenachse eines rechtwinkligen Koordinatensystems die Celsius-temperaturen  $\Theta$  in einem beliebigen Maßstab und ebenso auf der Ordinatenachse die zugehörigen Volumina bzw. Drücke einer beliebigen Menge des gewählten Gases (z. B. Wasserstoff) auf. Wir erhalten dann als Kurve, die das Gay-Lussac-Charlessche Gesetz repräsentiert, eine gerade Linie I. Dies sieht man auch ohne weiteres arithmetisch, wenn man in der Gl (4) für  $v$  den Buchstaben  $y$  und für  $\Theta$  den Buchstaben  $x$  setzt, wodurch Gl (4) wird

$$v = v_0 (1 + \alpha \Theta), \quad y = v_0 (1 + \alpha x)$$

Setzt man noch  $v_0 = a$  und  $v_0 = b$ , so erhält man die aus der analytischen Geometrie wohlbekannte Gleichung einer Geraden  $y = ax + b$ , wo  $b$  die Ordinate für  $x = 0$  und  $a$  die trigonometrische Tangente des Neigungswinkels der Geraden gegen die Abszissenachse ist.

Trägt man als Ordinaten in Fig 5  $v$ -Werte auf, d. h. beobachtet man die Volumänderungen des Gases mit der Temperatur bei konstantem Druck, so nennt man die geraden Linien *Isobaren*, trägt man als Ordinaten  $p$ -Werte auf, d. h. beobachtet man Druckänderungen des Gases mit der Temperatur bei konstantem Volumen, so nennt man die geraden Linien *Isochoeren*. Für ein und dieselbe Menge eines Gases

Fig 5



bekommt man je nach dem Wert des konstanten Druckes bzw. des konstanten Volumens eine unendliche Anzahl geradliniger Isobaren bzw. Isochoeren. In Fig 5 stellt Linie II eine zweite Isobare bzw. Isochoere für dieselbe Gasmenge dar.

Verlängert man eine beliebige Isobare bzw. Isochoire von Fig 5 nach links, bis sie die Abszissenachse schneidet, so sieht man, daß dieser Schnittpunkt für alle Isobaren bzw. Isochoeren den Wert  $-273^{\circ}\text{C}$  hat. Die Temperatur von  $-273^{\circ}\text{C}$  nennt man den absoluten Nullpunkt. Seine Bedeutung, die sich uns im Laufe unserer Betrachtungen immer weiter enthüllen wird, ist von unserem jetzigen Gesichtspunkt einfach die, daß er diejenige Temperatur darstellt, bei welcher der Wasserstoff und die anderen schwer zu verflüssigenden Gase das Volumen Null bzw. den Druck (Expansionsbestreben) Null zeigen würden, wenn sie bis zu dieser tiefen Temperatur das Gay-Lussac-Charlessche Gesetz befolgen würden. Hierbei müßte es gleichgültig sein, von wie großen Mengen der Gase bei der Abkühlung ausgegangen

<sup>1)</sup> Nach den genauesten Bestimmungen (s. w. u.)  $-273,09$

wird Die bis jetzt geschilderte Bedeutung des absoluten Nullpunktes ist nur eine fiktive, wenn auch, wie wir gleich sehen werden, von mathematisch-praktischer Bedeutung Daß der absolute Nullpunkt die tiefste Temperatur ist, die physikalische Bedeutung hat, wird uns erst klar werden, wenn wir die kinetische Deutung der Temperatur erfassen werden Man zählt für wissenschaftliche Zwecke in immer weitergehendem Maße die Temperaturen vom absoluten Nullpunkt ab und nennt die so gezählten absolute Temperaturen Man verwandelt eine Celsiusstemperatur  $\Theta$  in eine absolute  $T$  nach der Gleichung

$$T = \Theta + \frac{1}{\sigma}, \quad (8)$$

da der absolute Nullpunkt  $\frac{1}{\sigma}$  Grade unter dem Celsiusnullpunkt liegt Führt man absolute Temperaturen in die Gl (4) ein, so nimmt sie folgende Gestalt an

$$v = v_0 (1 + \alpha \Theta) = v_0 \left[ 1 + \alpha \left( T - \frac{1}{\sigma} \right) \right] = v_0 [1 + \sigma T - 1] = v_0 \sigma T$$

Nun hat aber nach Gl (8) der Celsiusnullpunkt in der absoluten Temperaturskala den Wert  $T_0 = \frac{1}{\sigma}$ , so daß wir weiter bekommen

$$\frac{v}{v_0} = \frac{T}{T_0} \quad (4a)$$

Die Volumina einer und derselben Gasmenge verhalten sich bei verschiedenen absoluten Temperaturen, aber konstantem Druck, ebenso wie diese Temperaturen<sup>1)</sup> Dies ist die einfachste Gestalt, in welche sich das Gay-Lussac-Charlessche Gesetz kleiden läßt Analog gilt natürlich auch statt Gl (6) der Ausdruck

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0} \quad (6a)$$

### 3. Das vereinigte Gasgesetz (Gesetz von Boyle-Mariotte-Gay-Lussac-Charles).

Wir können nunmehr das Boyle-Mariottesche und das Gay-Lussac-Charlessche Gesetz vereinigen Haben wir eine beliebige Menge eines beliebigen Gases, z B Wasserstoffs, bei dem Volumen  $v_1$ , dem Druck  $p_1$  und der absoluten Temperatur  $T_1$ , so können wir zunächst

<sup>1)</sup> Gl (4a) gilt nicht allein für  $T$  und  $T_0$  ( $0^\circ \text{C}$ ), sondern für beliebige zwei Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  Aus Gl (4a) folgt nämlich

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{T_1}{T_0}, \quad \frac{v_2}{v_0} = \frac{T_2}{T_0}, \quad \text{somit auch } \frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

bei konstantem Druck  $p_1$  die Temperatur  $T_1$  in  $T_2$  ändern, wobei das Volumen  $v'$  wird. Sodann können wir bei konstanter Temperatur  $T_2$  den Druck  $p_1$  in  $p_2$  ändern, wobei das Volumen des Gases von  $v'$  sich in  $v_2$  verwandelt. Es haben sich dann alle Zustandsgrößen des Ausgangsstadiums ( $v_1, p_1, T_1$ ) beim Uebergang in das Endstadium ( $v_2, p_2, T_2$ ) geändert. Auf die erste Veränderung bei konstantem Druck können wir das Gay-Lussac-Charlesse Gesetz (4a) anwenden und erhalten

$$\frac{v'}{v_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Auf die zweite Veränderung bei konstanter Temperatur können wir das Boyle-Mariottesche Gesetz anwenden und erhalten so

$$p_1 v' = p_2 v_2$$

Setzen wir in diese Gleichung den Ausdruck für  $v'$  aus der vorigen ein, so wird

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \text{konst.} \quad (9)$$

Wir sehen, daß der aus den drei Zustandsgrößen gebildete Quotient  $\frac{p v}{T}$  für ein und dieselbe Gasmenge in allen Zuständen einen und denselben Wert beibehält, also konstant ist. Denn so wie wir die Gleichheit der beiden Quotienten für die Zustände  $p_1, v_1, T_1$  und  $p_2, v_2, T_2$  nachgewiesen haben, können wir das für alle beliebigen Zustände tun, da die herausgegriffenen Zustände durch nichts von den anderen ausgezeichnet sind. Die Konstante von Gl (9) variiert noch mit der Gasart und der Gasmenge, von Druck, Temperatur und Volumen ist sie dagegen unabhängig.

Die Gl (9) stellt das vereinigte Gasgesetz dar und ist insofern besonders wichtig, als sie die Definition eines in der physikalischen Chemie viel gebrauchten Grenzbegriffes, des idealen Gases, erlaubt. Ein ideales Gas ist ein solches, welches das vereinigte Gasgesetz (Gl 9) exakt befolgt. Verschiedene ideale Gase zeigen zwar ein verschiedenes chemisches Verhalten, und gleiche Mengen von ihnen (in Gramm gemessen) erfüllen bei der gleichen Temperatur  $T$  und dem gleichen Druck  $p$  verschiedene Volumina, zeigen verschiedene Werte der Konstanten in Gl (9), sie befolgen aber alle das vereinigte Gasgesetz von Gl (9) exakt. Der Begriff des idealen Gases ist insofern ein Grenzbegriff, als sich in natura keine Gase finden, die Gl (9) völlig exakt befolgen. Die Gase nähern sich aber dem idealen Verhalten um so mehr, je verdünnter sie sind. Von den realen Gasen kommt, wie wir sehen werden, der Wasserstoff dem idealen Verhalten auch schon in relativ dichten Zuständen besonders nahe. Im extrem verdünnten Zu-

stande streben aber alle Gase dem idealen Verhalten zu. Genau so wie der Grenzbegriff des Differentialquotienten in der Infinitesimalrechnung wird sich uns der Grenzbegriff des idealen Gases, wie später, der des reversibeln Prozesses, als äußerst fruchtbar erweisen.

Ob ein Gas ideal ist, kann man zunächst bei konstanter Temperatur durch Kompression und Dilatation (Verdichtung und Verdünnung) prüfen, wobei das Boyle-Mariottesche Gesetz sich ergeben muß. Man kann das Gas aber zur Prüfung auch bei konstantem Volumen erwärmen, die Drucksteigerung messen und zusehen, ob sie dem Gay-Lussacschen Gesetz folgt. Als Temperaturmesser können wir hier, wie bisher, ein Quecksilberthermometer zugrunde legen oder für weitere Temperaturbereiche ein Wasserstoffgasthermometer. Sehen wir den Wasserstoff als ein fast ideales Gas an, wozu wir (s. w. u.) allen Grund haben, so können wir Gl. (6a) direkt zur Temperaturmessung verwenden, indem wir  $T_0$ , die Temperatur des schmelzenden Eises, als 273 festsetzen und aus den gemessenen Drücken  $p_0$  und  $p$  des Wasserstoffs bei  $T_0$  und  $T$  in dem Apparat von Fig. 4 die Größe  $T$  berechnen. Fig. 4 stellt dann ein Wasserstoffgasthermometer<sup>1)</sup> dar, und die damit gemessenen Temperaturen sind solche der Wasserstofftemperaturskala. Letztere stimmt mit der durch das Quecksilberthermometer definierten fast völlig überein. Wir werden später sehen, daß man die Angaben der mit verschiedenen Thermometersubstanzen gemessenen Temperaturen in mehrfacher Weise exakt auf eine Temperaturskala reduzieren kann, die von jeder Thermometersubstanz völlig unabhängig ist. Die am Quecksilber- und Wasserstoffthermometer hierfür sich ergebenden Korrekturen können für unsere Zwecke vorläufig völlig vernachlässigt werden und die Angaben beider Thermometer für uns vorläufig als völlig identisch gelten.

Auch das vereinigte Gasgesetz (Gl. 9) können wir uns graphisch veranschaulichen. Da jetzt aber die Beziehung dieser Zustandsgrößen darzustellen ist, können wir diese Beziehung nicht durch eine Linie, sondern nur durch eine Fläche veranschaulichen. Wir denken uns also eine beliebige Menge eines beliebigen idealen Gases, nehmen also einen bestimmten Wert der Konstanten von Gl. (9) an. Dann zeichnen wir uns in ein dreiaxiges, rechtwinkliges Koordinatensystem (Fig. 6) für jeden Zustand der Gasmenge die drei Werte der Zustandsgrößen ein.<sup>2)</sup>

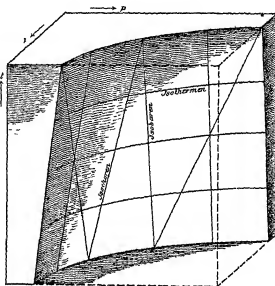
Durch alle Zustandspunkte legen wir dann eine Fläche hindurch, wie sie Fig. 6 veranschaulicht. Aus dieser Fläche können wir alle mög-

<sup>1)</sup> Genaueres über Gasthermometer siehe weiter unten.

<sup>2)</sup> Fig. 6 aus F. Auerbach, Physik in graphischen Darstellungen S. 128, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1912.

lichen Zustände, in die die Gasmenge gelangen kann, ablesen. Daß die Fläche richtig gezeichnet ist, ersieht man folgendermaßen. Legen wir Schnittebenen parallel der Grundebene (Druckvolumenebene) senkrecht zur Temperaturachse durch die Zustandsfläche, so ist die Schnittlinie der geometrische Ort aller der Punkte, welche Zustände der Gasmenge bei konstanter Temperatur repräsentieren. Diese Schnittlinien (Isothermen)

Fig. 6



müssen entsprechend dem Boyle-Mariotteschen Gesetz gleichseitige Hyperbeln sein<sup>1)</sup>. Legen wir zweitens Schnittebenen senkrecht auf die Druckachse durch die Zustandsfläche, so sind die Schnittlinien der geometrische Ort aller Punkte, welche Zustände der Gasmenge bei konstantem Druck repräsentieren. Die Schnittlinien (Isobaren) müssen nach dem Gay-Lussac-Charlesschen Gesetz von hinten nach vorn ansteigende gerade Linien sein<sup>2)</sup>. Legt man endlich Schnittebenen senkrecht zur Volumachse durch die Zustandsfläche, so sind die Schnittlinien wieder entsprechend dem Gay-Lussac-Charlesschen Gesetz gerade, von links nach rechts ansteigende Linien (Isochoeren), die sich auf Gaszustände konstanten Volumens beziehen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Da die Temperaturen in Fig. 6 von unten nach oben ansteigen, müssen die Isothermen entsprechend Fig. 3 b mit steigender Temperatur, d. h. nach oben zu immer weiter nach vorne (auf den Beschauer zu) hervortreten.

<sup>2)</sup> Bei höheren Drücken steigen die Isobaren entsprechend Fig. 5 weniger von hinten nach vorne an als bei niedrigeren.

<sup>3)</sup> Bei größeren Volumina steigen die Linien entsprechend Fig. 5 weniger steil an als bei kleineren.



#### 4. Normalgewicht, Gaskonstante $R$ . Die allgemeine Gasgleichung.

Von Gl (9), dem vereinigten Gasgesetz aus, kann man noch einen Schritt weiter gehen und fragen, welche Mengen verschiedener idealer Gase man betrachten muß, damit die Konstante in Gl (9) für sie den gleichen Wert hat. Die Antwort ergibt sich ohne weiteres aus der Betrachtung von Gl (9). Man hat bei gleichem Druck und gleicher Temperatur solche Gas Mengen zu betrachten, welche gleiche Volumina einnehmen. Betrachtet man z. B. bei  $0^{\circ}\text{C}$  und 1 Atm Druck, dem sog. Normalzustand, solche Mengen der verschiedenen Gase, welche 1 l Raum einnehmen, so hat für alle diese Gase die Konstante den Wert  $\frac{pv}{T} = \frac{1}{273} = \frac{1}{273}$  und behält diesen Wert unter allen Versuchs-

umständen bei. Man betrachtet nun für gewöhnlich zu Vergleichszwecken nicht solche Mengen der verschiedenen Gase, welche bei  $0^{\circ}\text{C}$  und 1 Atm den Raum von 1 l einnehmen, sondern solche Mengen, welche unter diesen Umständen den gleichen Raum wie 32,00 g Sauerstoff, nämlich 22,412 l, einnehmen. Die Gründe gerade für diese Zahl werden uns gleich weiter unten klar werden. Man kann die Menge eines idealen Gases, die bei  $0^{\circ}\text{C}$  und 1 Atm den gleichen Raum wie 32,00 g Sauerstoff einnimmt, nach W. Ostwald<sup>1)</sup> sein Normalgewicht nennen, doch wird ihm gewöhnlich der Name Molargewicht beigelegt. Infolge gleicher Ausdehnung und Zusammenziehung nehmen solche Mengen der verschiedensten idealen Gase, die bei  $0^{\circ}\text{C}$  und 1 Atm das gleiche Volumen innehaben, auch unter allen anderen, wenn nur für sie gleichen Umständen, den gleichen Raum ein.

Den Wert, den die Konstante von Gl (9) für ein Normalgewicht (Molargewicht) annimmt, bezeichnet man mit dem Buchstaben  $R$  und nennt ihn die Gaskonstante. Ihr Wert ist, wie aus den für Sauerstoff gegebenen Daten hervorgeht<sup>2)</sup>

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{1 \cdot 22,412}{273,09} = 0,0821 \quad (10a)$$

wenn man  $p$  in Atmosphären und  $v$  in Litern zählt. Rechnet man im absoluten Maßsystem, also  $p$  in Dynen,  $v$  in Kubikzentimeter, so erhält  $R$  den Wert<sup>3)</sup>

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{1014000 \cdot 22,412}{273,09} = 0,8316 \cdot 10^6 \quad (10b)$$

<sup>1)</sup> W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, 1. Aufl., S. 91

<sup>2)</sup> Maßstabskommission der Bunsen Ges., ZS f. Elektrochem. 12, 1 (1906). Den Weg zur genauen Ermittlung von  $R$  bzw. des Volumens von 32,00 g Sauerstoff bei  $0^{\circ}\text{C}$  und 1 Atm werden wir später kennen lernen.

Betrachten wir nunmehr nur Normal- oder Molargewichte der verschiedenen idealen Gase, so können wir Gl. (9) für 1 Normal- oder Molargewicht jetzt schreiben

$$p v = R T$$

und wenn wir die  $n$ -fache Gasmenge betrachten<sup>1)</sup>

$$p v = n R T \quad (11)$$

Gl. (11) stellt die überaus wichtige, allgemeine Gasgleichung dar

### 5. Das Daltonsche Gesetz der Additivität der Gaspartialdrücke.

Bringt man in ein beliebiges Volumen  $v$  mehrere verdünnte Gase hinein, so erfüllt jedes einzelne den dargebotenen Raum völlig und gleichmäßig, so, als ob es nur allein vorhanden wäre. Es kommt dann jedem einzelnen Gas der Druck zu, wie er aus der Gasgleichung folgt, wenn man in sie den Wert von  $v$  für das Volumen einsetzt. Den Druck, den ein einzelnes Gas in einem Gasgemisch ausübt, nennt man seinen Partialdruck. Die Partialdrücke der einzelnen Gase summieren sich zu dem Gesamtdruck, den das Gasgemisch auf die Wände des Gefäßes ausübt. Nennen wir  $p_1, p_2$  usw. die einzelnen Partialdrücke,  $P$  den Gesamtdruck, so gilt die Gleichung

$$p_1 + p_2 + \dots = P \quad (12)$$

Das Gesetz von der Additivität der Partialdrücke der Einzelgase in einem verdünnten Gasgemisch ist von J. Dalton (1805) ausgesprochen worden.

### 6. Das Gay-Lussac-Humboldtsche Gesetz der einfachen Volumverhältnisse.

Von J. L. Gay-Lussac und A. v. Humboldt (1769–1859) ist 1805 ein sehr wichtiges Gesetz ausgesprochen worden<sup>2)</sup>, das die Volumverhältnisse der bei einer chemischen Reaktion entstehenden und verschwindenden gasförmigen Reaktionsteilnehmer betrifft. Für das Folgende seien alle betrachteten Gasvolumina im Normalzustand (0° C, 760 mm Druck). Wenn nun z. B. Wasserstoffgas und Chlorgas zu Chlorwasserstoffgas zusammenhineten, so entstehen eintehrungsgemäß 2 Volumina Chlorwasserstoffgas aus 1 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volumen Chlorgas. Ebenso entstehen 2 Volumina Wasserdampf aus 2 Volumina Wasser-

<sup>1)</sup> Bei gleichem  $T$  und  $p$  nimmt die  $n$ -fache Gasmenge das  $n$ -fache Volumen ein.

<sup>2)</sup> Alex. v. Humboldt u. J. L. Gay-Lussac, Das Volumgesetz gasförmiger Verbindungen (1805–1808), herausgeg. von W. Ostwald in Ostwalds Klassikern Nr. 42, Leipzig, W. Engelmann 1893.

stoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas, endlich 2 Volumina Ammoniakgas aus 3 Volumina Wasserstoffgas und 1 Volumen Stickstoffgas. Wie man sieht, stehen die unter gleichen Versuchsumständen gemessenen Volumina der verschwindenden und entstehenden Gase bei diesen und allen anderen Gasreaktionen in einfachen rationalen Verhältnissen. Dies macht den Inhalt des Gay-Lussac-Humboldtschen Gesetzes aus.

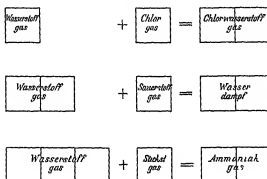
### c) Die Molekulartheorie

#### 1. Prinzip von Avogadro (und Ampère)

Es ist nun nahelegend, die Daltonsche Atomtheorie, welche die stochiometrischen Grundgesetze so gut erklärt, auch zur Erklärung der Gesetzmäßigkeiten der idealen Gase heranzuziehen. Das für alle idealen Gase ohne Rücksicht auf ihre chemische Individualität in gleicher Weise gültige Gasgesetz deutet offenkundig auf einen bei allen gleichen Aufbau, auf eine gleiche innere Konstitution hin.

Die einfachste, auch von J. Dalton gemachte Annahme ist nun die, daß in gleichen Volumina der verschiedenen idealen Gase bei gleichem

Fig. 7



Druck und gleicher Temperatur bei Elementen die gleiche Anzahl von Atomen, bei Verbindungen die gleiche Anzahl Elementarteilchen vorhanden ist. Durch diese einfachste Annahme würde jedenfalls das allgemeine Gasgesetz einleuchtend werden.

Diese einfachste Annahme ist aber nicht durchführbar, wie man sofort erkennt, wenn man das Gay-Lussac-Humboldtsche Gesetz in den Kreis der Betrachtungen zieht.

In Fig. 7 sind die Volumenverhältnisse für die erwähnte Chlorwasserstoff-, Wasser- und Ammoniakbildung schematisch angedeutet. Waren in einem der in Fig. 7 gezeichneten Volumina  $N$  Atome vorhanden, so

würden bei der Chlornasserstoffgasbildung  $N$  Atome Chlor und  $N$  Atome Wasserstoff zu  $2N$  Elementarteilchen Chlornasserstoff zusammenfallen<sup>1)</sup> In jedem Elementarteilchen Chlornasserstoff muß aber notwendigerweise sowohl Wasserstoff als Chlor vorhanden sein Es müßte sich dabei bei jedem Elementarprozeß ein Chlor- und Wasserstoffatom mindestens in zwei Teile gespalten haben Eine derartige Spaltung der Atome bei chemischen Reaktionen hebt aber unseren Atombegriff auf, dessen Vorteil ja gerade darin besteht, daß die Atome die letzten elementaren Bausteine der Stoffe repräsentieren Genau so wie bei der Chlornasserstoffbildung liegen die Verhältnisse bei der Wasser- und Ammoniakbildung Bei der Wasserbildung mußten aus  $2N$  Wasserstoffatomen und  $N$  Sauerstoffatomen  $2N$  Elementarteilchen Wasserdampf entstanden sein Da in jedem Elementarteilchen des Wasserdampfs auch Sauerstoff vorhanden sein muß, müßte sich jedes Sauerstoffatom mindestens in zwei Teile gespalten haben Bei der Ammoniakbildung, bei der aus  $3N$  Wasserstoffatomen und  $N$  Stickstoffatomen  $2N$  Elementarteilchen Ammoniak entstehen würden, müßte sich jedes Wasserstoff- und jedes Stickstoffatom ebenfalls mindestens in zwei Teile gespalten haben

Diese Schwierigkeiten werden durch Einführung eines neuen Begriffs, den des Molekuls, behoben Die Bausteine, welche das gleichmäßige physikalische Verhalten aller extrem verdünnten Gase bewirken, sind nicht die Atome, sondern die Moleküle, die für gewöhnlich aus mehreren Atomen bestehen, in manchen Fällen aber auch mit den Atomen identisch sein können Die Gase erfüllen den Raum nicht kontinuierlich, sondern bestehen aus diskreten, außerordentlich kleinen und nicht direkt sichtbaren Teilchen, den Molekülen, deren Verhältnis zu den Atomen wir gleich weiter unten beleuchten werden

Der Molekularbegriff ist von Amedeo Avogadro (1776—1836) im Jahre 1811 und unabhängig von ihm von A. M. Ampère (1775—1836) im Jahre 1814 in die Wissenschaft eingeführt worden, indem sie ein für die physikalische Chemie fundamentales Prinzip aufstellten<sup>2)</sup> Das Avogadro-Ampèresche Prinzip besagt nun folgendes

Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ist in gleichen Räumen der verschiedensten idealen Gase die gleiche Anzahl von Molekülen vorhanden

<sup>1)</sup> Wir müssen in den 2 Volumina Chlornasserstoffgas  $2N$  Elementarteilchen annehmen, da  $N$  Teilchen in einem Volumen jeden Gases, unabhängig ob Element oder Verbindung, wegen ihres gleichmäßigen physikalischen Verhaltens vorhanden sein müssen

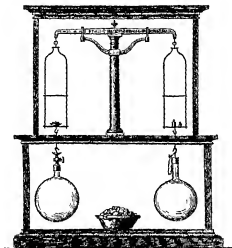
<sup>2)</sup> A. Avogadro u. A. M. Ampère, Die Grundlagen der Molekulartheorie, Abhandlungen (1811 u. 1814), herausgegeben von W. Ostwald in Ostwalds Klassikern Nr. 4, Leipzig, W. Engelmann 1889

Durch diese gleichartige Konstitution der idealen Gase wird uns das Gasgesetz erklärlich. Es ist zu betonen, daß das Avogadriosche Prinzip die Gleichheit der Molekülzahl der verschiedensten Gase in gleichen Räumen bei gleichen Versuchsbedingungen nur für die extrem verdünnten Gase beansprucht. Erst im Grenzfalle wird Avogadrios Prinzip völlig erfüllt.

## 2. Molekulargewicht und Dichte.

Aus dem Avogadrioschen Prinzip folgt ohne weiteres, daß die Gewichte solcher Mengen von extrem verdünnten Gasen, die bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleiche Volumina einnehmen, sich wie die Gewichte der Gasmoleküle verhalten müssen<sup>1)</sup>. Man kann also durch einfache Wagung von Gasen im verdünnten Zustand bei beliebigem Druck und beliebigem Temperatur und Reduktion der Versuchsdaten auf den Normalzustand mittels Gl. (11) die relativen Molekulargewichte

Fig 8



(Molekulargewichte) der Gase bestimmen. Setzt man das Molekulargewicht eines Gases, z. B. Sauerstoff (32,00), willkürlich fest, so sind die Molekulargewichte der übrigen Gase festgelegt. Wege zur Bestimmung des absoluten Gewichts eines einzelnen Gasmoleküls werden wir später kennen lernen.

Die Menge eines Gases, welche durch sein Molekulargewicht in Grammen gegeben ist, nennt man ein Molargewicht oder ein

<sup>1)</sup> Hierbei ist vorausgesetzt, daß die einzelnen Moleküle eines und desselben Gases gleich beschaffen sind.

Grammol des Gases. Es ist dieselbe Menge, die wir früher (S 41) nach W Ostwald als Normalgewicht bezeichnet haben. 32,00 g Sauerstoff stellen also ein Grammol oder kurz ein Mol Sauerstoff dar.

Was die experimentelle Methodik zur Bestimmung von Molekulargewichten der Gase anlangt, erwähnen wir hier vorläufig nur schematisch eine in Fig 8 abgebildete<sup>1)</sup> Versuchsanordnung.

Ein mit Hahn versehener Glasballon (Fig 8 links)\* wird zunächst in einem Eisbade (0° C) mit dem zu messenden Gas gefüllt und der Gasdruck  $p$  festgestellt. Sodann wird er an eine Wagschale einer Waage gehängt, während ein zweiter Glasballon von gleichem Volumen (genau durch Zusatzkörper und Messung des Auftriebes in Wasser abgeglichen) an der zweiten Wagschale die Korrektur wegen des Luftauftriebes vermeiden läßt. Beide Ballons befinden sich zur Vermeidung von Luftströmungen in einem Schrankchen. Ist das Gewicht des mit Gas gefüllten Versuchsballons  $G_1$ , des leergepumpten  $G_2$ , sein Volumen (durch Auswagen mit Wasser festgestellt)  $v$ , so ist das Gewicht von 1 cem Gas im Normalzustand

$$\frac{G_1 - G_2}{v} \cdot \frac{760}{p}$$

Es ist dann auch das Gewicht von 22,412 l des Gases und somit auch sein Molekulargewicht, bezogen auf Sauerstoff (32,00), bekannt<sup>2)</sup>.

Betreffs der weiteren experimentellen Methoden zur Bestimmung von Molekulargewichten siehe wir und das zweite Buch, betreffs Übungsbeispiele zur Reduktion von Gasvolumina sei auf P. Rideaux<sup>3)</sup> verwiesen.

Führt man die verschiedensten Stoffe durch genügend hohe Temperaturen in den verdünnten Gaszustand über und bestimmt das Gewicht von 22,412 l, so kann man auch die Molekulargewichte solcher Stoffe bestimmen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest oder flüssig sind. Die Methoden hierzu werden wir ebenfalls später des genaueren kennen lernen.

Wir wollen jetzt nur noch einige viel gebrauchte Begriffe einführen, die Begriffe der Dichte, bzw des spezifischen Gewichtes und des spezifischen Volumens, sowie die der relativen Dichte und des relativen spezifischen Gewichtes. Unter der Dichte, bzw dem spezifischen Gewicht eines Stoffes verstehen wir die Masse bzw das Gewicht, die oder das unter den Versuchsumständen im Kubikzentimeter des Stoffes enthalten ist. Da bei Messung der Masse bzw.

<sup>1)</sup> Fig 8 aus O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik Bd I, S 409.

<sup>2)</sup> 22,412 l Sauerstoff wiegen, wie erwähnt, im Normalzustand 32,00 g.

<sup>3)</sup> B. R. Rideaux, Problems in Physical Chemistry, S 51, Nr 1-9, London, Constable and Co Ltd London 1912, auch Müller-Pouillet-Pfaundler, Lehrbuch der Physik, 10 Aufl, Bd I, S 137, Braunschweig, F. Vieweg u Sohn 1907.

des Gewichtes in Gramm die gleiche Zahlen resultieren, so sind dann die numerischen Werte von Dichte und spezifischem Gewicht identisch. Dies trifft nicht mehr zu, wenn das Gewicht in Dynen gemessen wird. Das Reziproke der Dichte, bzw. des spezifischen Gewichts, also das Volumen in Kubikzentimeter, das 1 g des Stoffes bei den Versuchsumständen einnimmt, nennen wir sein spezifisches Volumen. Unter relativer Dichte bzw. relativem spezifischen Gewicht eines Stoffes verstehen wir endlich diejenige Zahl, welche angibt, um wieviel mal größer oder kleiner die Masse, bzw. das Gewicht eines beliebigen Volumens eines Stoffes bei beliebigen Versuchsumständen ist, als die eines gleichen Volumens eines Vergleichsstoffes unter denselben Versuchsumständen (Druck, Temperatur) oder unter willkürlich festgelegten Umständen. Als Vergleichssubstanz dient bei festen und flüssigen Stoffen meist Wasser von 4° C und 1 Atm. Druck<sup>1)</sup>, bei Gasen dagegen, wo man die Versuchsumstände für beide Stoffe stets gleich wählt, meist Luft oder Sauerstoff.

Bei idealen Gasen bleibt das Dichteverhältnis unter allen Versuchsumständen konstant, wenn die Versuchsumstände nur, wie sie sich auch im übrigen ändern mögen, bei allen Gasen gleich sind. Bei realen Gasen, bei flüssigen und festen Substanzen gilt dies nicht. Man sieht unmittelbar ein, daß sich die Dichten der verschiedenen idealen Gase unter gleichen Versuchsumständen stets wie die Molekulargewichte verhalten müssen.

### 3. Verhältnis von Molekulargewicht zu Atomgewicht.

Nach Einführung des Avogadroschen Prinzips können wir Klarheit über das gegenseitige Verhältnis von Molekül zu Atom, von Molekulargewicht zu Atomgewicht erlangen.

Wie wir gesehen haben, kann man das relative Molekulargewicht jedes Stoffes bestimmen, wenn man ihn in den extrem verdünnten gasförmigen Aggregatzustand überführt und seine Dichte bestimmt. Der Zahlenwert des Molekulargewichtes ist bei Annahme der Zahl 32,00 für Sauerstoff für alle anderen Stoffe eindeutig fixiert. Handelt es sich nun darum, das Atomgewicht eines Elementes zu bestimmen, so kann man das Gay-Lussac-Humboldtsche Gesetz zu Rate ziehen. Für den Wasserstoff z. B. folgt aus den auf S. 44 besprochenen Beispielen, daß sich das Wasserstoffmolekül bei der Chlorwasserstoff- und Ammoniakbildung in zwei Teile spalten muß. Es entstehen ja aus  $N$  Wasserstoffmolekülen (1 Volumen) und  $N$  Chlormolekülen (1 Volumen)  $2N$  Chlorwasserstoffmoleküle, bzw. aus  $3N$  Wasserstoffmolekülen (3 Volumina) und

<sup>1)</sup> Unter diesen Umständen hat das Wasser ein Dichtemaximum.

$N$  Stickstoffmolekule  $2N$  Ammoniakmolekule. Untersucht man nun alle möglichen Gasreaktionen, an denen der Wasserstoff teilhat, in bezug auf die Volumverhältnisse, so zeigt sich, daß das Wasserstoffmolekül sich niemals weitergehend als in zwei Teile spaltet. Man kann daher annehmen, daß das Wasserstoffmolekül aus zwei Wasserstoffatomen besteht, und daß, das Atomgewicht des Wasserstoffs halb so groß als sein Molekulargewicht ist. In der gleichen Weise wird man zur Feststellung der Atomgewichte der anderen Elemente verfahren. Es genügt übrigens schon, wenn man das Element und möglichst viele seiner Verbindungen vergast, die Molekulargewichte feststellt und an Stelle der Volumverhältnisse der gasförmigen Reaktionsteilnehmer einfach die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen analytisch bestimmt. Der kleinste Bruchteil von dem Molekulargewicht des Elementes, der in einem Mol einer seiner Verbindungen enthalten ist, ist dann als das Atomgewicht des Elementes anzusprechen.

Vergast man z. B. Phosphoroxychlorid, so findet man sein Molekulargewicht zu 153,35. Die Analyse ergibt den Gehalt der Verbindung an den Elementen zu 20,215 % Phosphor, 69,35 % Chlor und 10,435 % Sauerstoff. In einem Mol Phosphoroxychlorid sind daher 31 g Phosphor, 16 g Sauerstoff und 106,38 g Chlor enthalten. Nun sind in keinem Mole einer Phosphorverbindung weniger als 31 g Phosphor vorhanden, dagegen in manchen einfache ganzzahlige Vielfache dieser Menge, es ist daher 31 als das Atomgewicht = Verbindungsgewicht des Phosphors anzusprechen. Ebenso kommen in keinem Mol einer Verbindung weniger als 16 g Sauerstoff vor, wohl aber einfache ganzzahlige Vielfache, so daß 16 das Atomgewicht von Sauerstoff ist. Anders ist es mit dem Chlor. Von diesem kommen in den Molen vieler Chlorverbindungen kleinere Mengen Chlor als 106,38 g vor, aber in keiner weniger als 35,46 g. Diese letztere Zahl ist daher das Atomgewicht des Chlors und in dem Phosphoroxychlorid sind drei Chloratome enthalten<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Das Gesetz der Verbindungsgewichte (§ 23) besagt nur, daß, wenn man beliebig große, völlig willkürliche Mengen von Verbindungen analysiert, die Gewichtsverhältnisse ihrer Elemente durch die Verbindungsgewichte oder einfache rationale Vielfache derselben sich ausdrücken lassen. Es gilt aber selbstverständlich nicht der Satz, daß die in völlig willkürlich gewählten Mengen (Grammen) von Verbindungen enthaltenen absoluten Mengen (Gramme) der Elemente gleich den Verbindungsgewichten in Grammen oder ganzen Vielfachen von ihnen sind. Daß aber die gerade in den Grammolen der verschiedensten Verbindungen enthaltenen absoluten Mengen der Elemente (in Grammen) gleich den Verbindungsgewichten (Atomgewichten) in Grammen, bzw. ihren einfachen rationalen Vielfachen sind, kommt jetzt neu zu dem Gesetz der Verbindungsgewichte hinzu. Auf dieser Tatsache beruht die Annahme von dem Aufbau der Moleküle durch den Zusammentritt von (meist nur sehr wenigen) Atomen.



Wir können nunmehr auch einsehen, warum man die Zahl 16 für das Atomgewicht, bzw. 32,00 für das Molekulargewicht des Sauerstoffs zur Fixierung der relativen Atom- und Molekulargewichte gewählt hat. Aus rein stochiometrischen Untersuchungen (Analysen) ohne jede Atom- und Molekulartheorie geht hervor, daß der Wasserstoff von allen Elementen das kleinste Verbindungsgewicht hat. Es lag daher nahe, das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs mit 1 willkürlich zu fixieren, was auch J. Dalton tat. Nach der Atomtheorie identifizieren wir dieses Verbindungsgewicht des Wasserstoffs mit seinem Atomgewicht. Aus unseren früheren Überlegungen unter Heranziehung des Avogadro'schen Prinzips folgt aber, daß ein Wasserstoffmolekül aus zwei Atomen besteht. Folglich ist sein Molekulargewicht 2. Aus dem Dichteverhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff ergibt sich dann das Molekulargewicht des ebenfalls zweiatomigen Sauerstoffmoleküls zu nahe 32, sein Atomgewicht zu nahe 16. Nun werden aber die Verbindungs- (bzw. Atom-)gewichte der meisten Elemente durch Analysen ihrer Sauerstoffverbindungen festgestellt, da wohl der Sauerstoff, nicht aber der Wasserstoff zahlreiche zu Analyse geeignete Verbindungen mit den Elementen eingeht. In die sehr zahlreichen Verbindungsgewichte von Elementen, die aus Sauerstoffverbindungen ermittelt wurden, geht bei der Umrechnung auf Wasserstoff das Verhältnis der Verbindungsgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff ein, welches viel schwieriger mit dem gleichen Grad der Genauigkeit zu bestimmen ist, als das zwischen Sauerstoff und der größten Zahl der anderen Elemente. Bei jeder genaueren Bestimmung des Verhältnisses Wasserstoff zu Sauerstoff müssen die Zahlenwerte sämtlicher Elemente geändert werden. Es wird daher am zweckmäßigsten das Atomgewicht von Sauerstoff als genau 16,00, bzw. sein Molekulargewicht als genau 32,00 willkürlich festgesetzt, wie es die internationale Atomgewichtskommission getan hat.

Man schreibt bekanntlich nach dem Vorbild von Berzelius für die Atomgewichte der einzelnen Elemente symbolische Abkürzungen, versteht also unter diesen nicht allein eine Stoffart, sondern auch eine bestimmte Gewichtsmenge. Die Symbole für die Verbindungen der Elemente folgen dann in uns geläufiger Weise derart, daß man die Elemente der Verbindung durch ihre Symbole andeutet und die Zahl der Atome als Index neben sie setzt. In der folgenden Tabelle 2 sind die relativen Atomgewichte der heute bekannten Elemente, auf Sauerstoff = 16,00 bezogen, verzeichnet und zwar mit den Zahlenwerten, die von der internationalen Atomgewichtskommission für 1913 festgesetzt wurden.

Es verdient historisch hervorgehoben zu werden, daß um die konsequente Anwendung des Avogadro'schen Prinzips zur Bestimmung

Tabelle 2

		O = 16			O = 16
Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodym	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Baryum	137,37	Nt	Niton	222,4
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,00
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,00	Pb	Blei	207,10
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pi	Praseodym	140,6
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,4
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Cesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium	167,7	Sc	Scandium	44,1
Ku	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,84	Sm	Samarium	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	190,0
Gd	Gadolinium	157,3	Si	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72,5	Ta	Tantal	181,5
H	Wasserstoff	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	3,99	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber	200,6	Th	Thor	232,4
Ho	Holmium	168,5	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
I	Jod	126,92	Ta	Thabum	108,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,0
Kr	Krypton	82,92	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	89,0
Lu	Lutetium	174,0	Yb	Ytterbium	172,0
Mg	Magnesium	24,33	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zi	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

von Molekular- und Atomgewichten Ch Gerhard (1816—1856) und St Cannizzaro<sup>1)</sup> (1826—1910) sich große Verdienste erworben haben

Es sei des weiteren betont, daß für gewöhnlich die chemischen Analysen, durch die man die stochiometrische Zusammensetzung einer Verbindung feststellt, mit einem viel größeren Grad der Genauigkeit durchgeführt werden als die Bestimmungen der Dichte der Verbindungen in Gasform. Will man nämlich das Atomgewicht eines Elementes feststellen, so benötigt man die Dichten seiner gasförmigen Verbindungen nur zur Entscheidung darüber, ob das Doppelte, Dreifache usw. oder die Hälfte, ein Drittel usw. einer aus den Analysen genau bekannten Zahl die kleinste Gewichtsmenge darstellt, die in 1 Mol einer seiner Verbindungen vorkommt. Diese Entscheidung ist schon durch relativ ungenaue Dichtebestimmungen zu erbringen. Ebenso sind die unbekannten Molekulargewichte von Verbindungen leicht aus relativ ungenauen Dichtebestimmungen zu ermitteln, da es nur zu entscheiden gilt, welche einfachen ganzen Vielfachen der genau bekannten Atomgewichte in den Molen einer Verbindung enthalten sind. Betreffs sehr genauer Gasdichtebestimmungen und weiterer Methoden zur Ermittlung von exakten Atomgewichten ohne jede chemische Analyse siehe weiter unten.

Um die möglichst genaue Ermittlung der Zahlenwerte der Atomgewichte haben sich von alteren Chemikern hauptsächlich J J Berzelius und J S Stas, von neueren insbesondere Th W Richards<sup>2)</sup> große Verdienste erworben, wofür letzterer die Erkenntnisse der physikalischen Chemie für die genauesten analytischen Bestimmungen erweiterte.

Als numerisches Beispiel für die genaue Bestimmung von Atomgewichten sei die der Atomgewichte von Ag, Cl und K nach W Ostwald<sup>3)</sup> angeführt. Es ist hierbei vorausgesetzt, daß die Molekularformeln der benötigten Verbindungen, nämlich von Kaliumchlorat, Chloralkalium und Chlorsilber als  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{AgCl}$  bereits bekannt sind. Stas glühte zunächst 127,2125 g Kaliumchlorat, das sich nach der Gleichung  $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{O}$  zersetzt. Er erhielt 77,4023 g KCl im

<sup>1)</sup> St Cannizzaro, Abriss eines Lehrganges der theoretischen Chemie, vorgelesen an der Kgl Universität Genua (1858), übersetzt von A Miotati, herausgegeben von L Meyer in Ostwalds Klassen Nr 30, Leipzig, W Engelmann 1891. Siehe auch den interessanten Vortrag von E Cohen, Hundert Jahre in der Molekularwelt, ZS f Elektrochem 17, S 485—496 (1911), sowie J Guaireschi, Amedeo Avogadro und die Molekulartheorie, deutsch von O Merckens, 7 Heft der Kahlbaumschen Monographien aus der Geschichte der Chemie, Leipzig, J A Barth 1903 und C Gnaebe, J f prakt Chem (N F) 87, 145—208 (1918).

<sup>2)</sup> Literatur siehe im zweiten Buch.

<sup>3)</sup> W Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 4 Aufl., S 141 (1909).

Rückstand und 49,8102 g Sauerstoff waren entwichen. Es gilt somit die Proportion

$$3 \text{ 16 KCl} = 49,8102 \cdot 77,4023$$

Das genaue Molekulargewicht von KCl (Atomgewicht von K + Cl) ist also 74,59. Marignac löste nun 14,427 g KCl in Wasser auf und fällte es mit überschüssiger Silbernitratlösung. Er erhielt 27,732 g ausgewaschenes und getrocknetes AgCl. Es gilt somit die Proportion

$$74,509 \text{ AgCl} = 14,427 \cdot 27,732,$$

woraus das genaue Molekulargewicht von AgCl zu 143,37 folgt. Nun kann man nach Stas die Vereinigung von Silber mit Chlor im Chlorstrom leicht exakt verfolgen und so die Atomgewichte von Chlor und Silber bestimmen<sup>1)</sup>. Stas erhielt aus 101,519 g Silber im Chlorstrom 134,861 g Chlorsilber. Es gilt also die Proportion

$$143,37 \text{ Ag} = 134,861 \cdot 101,519$$

Hieraus folgt das Atomgewicht von Ag zu 107,93, von Cl zu 35,44 (nämlich  $\text{AgCl} - \text{Ag} = 143,37 - 107,93$ ), endlich von K zu 39,15 (nämlich  $\text{KCl} - \text{Cl} = 74,59 - 35,44$ ).

Die Methoden, nach denen unter allen Vorsichtsmaßregeln die Atomgewichte der einzelnen Elemente bestimmt wurden und deren Einordnung in die analytische Chemie gehört, sind z. B. in Ostwalds Grundriß der allgemeinen Chemie<sup>2)</sup> oder in Ostwalds Lehrbuch der allgemeinen Chemie<sup>3)</sup> genau angegeben.

Als wichtigste Erkenntnis dieses ersten über die allgemeinsten chemischen Gesetze handelnden Kapitels können wir die von der molekularen und atomaren Konstitution der Stoffe hinstellen, eine Erkenntnis, die geeignet ist, die stochiometrischen Verhältnisse aller chemischen Umsetzungen klar darzustellen. Wir werden in dem zweiten Buch unseres Werkes sehen, daß man aus elektrischen Phänomenen schließen kann, daß nicht die Atome, sondern vielmehr die Elektronen die uns bis jetzt bekannten letzten Bausteine der Materie sind. Wir werden daselbst auch erörtern, welcher Natur die Kräfte sind, die die Atome zu Molekülen zusammenfügen.

<sup>1)</sup> Der Umweg von KCl über AgCl ist nötig, da man zwar die Vereinigung von Ag und Cl, nicht aber die Stümmchen von K und Cl sehr exakt messen kann.

<sup>2)</sup> 4. Aufl., S. 142–168.

<sup>3)</sup> Bd. I, 2. Aufl., S. 30–125.

## II. Die allgemeinsten physikalischen (thermodynamischen) Gesetze.

a) Der Satz von der Erhaltung der Energie (erster Hauptsatz der Thermodynamik, Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile erster Art)

### 1. Begriff der Arbeit und der Energie. Verschiedene Arten von Energie. Erhaltungsgesetz.

Wir wenden uns nun einigen weiteren Fundamentalsätzen der exakten Naturwissenschaften zu, die erst später als die in dem vorigen Abschnitt besprochenen entdeckt worden sind, die sich aber von außerordentlicher Bedeutung für die übersichtliche und ökonomische Bearbeitung unserer gesamten physikalisch-chemischen Erfahrungen erwiesen haben.

Von allen Erscheinungen im Reiche des Anorganischen sind uns die mechanischen am geläufigsten, so z. B. das Heben einer Last entgegen der Erdschwere um eine gewisse Strecke. Hierbei ist unsere Muskelkraft tätig, indem sie einen ihr entgegenstehenden Widerstand über eine Strecke überwindet. Man spricht dann auch in nicht wissenschaftlicher Ausdrucksweise von einer Arbeit. Die Wissenschaft spricht ebenfalls jedesmal, wenn eine Kraft (behebiger Natur) durch eine andere über eine Wegstrecke überwunden wird, von mechanischer Arbeit. Da die Richtung der überwundenen Kraft nicht mit der Wegrichtung übereinstimmen muß, hat man genauer gesprochen die überwundene Kraft in zwei senkrecht aufeinanderstehende Kraftkomponenten zu zerlegen (Parallelogramm der Kräfte), von denen die eine Komponente in die Wegrichtung fällt, und nur diese eine Komponente zu beachten. Wissenschaftlich wird dann die mechanische Arbeit durch das Produkt aus der Wegstrecke und der in sie fallenden überwundenen Kraftkomponente gemessen<sup>1)</sup>. Es ist diese Fest-

<sup>1)</sup> Auch wenn eine ponderable Masse auf einer horizontalen reibungslosen Ebene durch eine Kraft  $f$  in Bewegung gesetzt wird, wird eine Arbeit geleistet, indem die nach dem Gegenwirkungsprinzip gleich große Bewegungswiderstand  $f$  der Masse über eine Wegstrecke überwunden wird.

legung der Messung uns auch ganz plausibel, da wir aus unserer inneren Erfahrung unsere Arbeit umso größer einschätzen, je größer der zu überwindende Widerstand, bzw. die gleiche aufzuwendende Muskelkraft und die Wegstrecke der Überwindung ist. Messen wir im CGS-System die Kraft in Dynen, die Wegstrecke in Zentimetern, so erhalten wir die Arbeitsinheit, das Erg, als diejenige Arbeit, welche bei Überwindung von 1 Dyn durch 1 cm geleistet wird. Es ist zu betonen, daß sich Arbeitsangaben stets auf Zeitabschnitte, nicht Zeitpunkte, auf Zustandsänderungen, nicht auf Zustände beziehen.

Wir wollen gleich jetzt darauf hinweisen, daß man noch in einem zweiten Fall, wenn es sich nicht um Bewegung ponderabler Massen unter Überwindung von Gegenkräften über gewisse Wegstrecken handelt, von Arbeit spricht, nämlich, wenn ein elektrischer Strom durch einen Leiter fließt. Man nennt dann das Produkt aus Stromstärke, Spannung und Zeit elektrische oder genauer elektromagnetische Arbeit. Es handelt sich hierbei um die Betätigung elektromagnetischer Kräfte durch einen Zeitabschnitt hindurch.

In vielen Fällen sind nun weiter in den Körpern oder Körpersystemen (einer Zahl von aus der Gesamtheit abgegrenzten Körpern) Kräfte vorhanden, die zwar momentan keine mechanische Arbeit leisten, wohl aber unter geeigneten Bedingungen fähig sind, solche zu verrichten. Mit einem zuerst von Th. Young in diesem Sinne verwendeten Wort schreibt man diesen Körpersystemen Energie zu. So kann z. B. eine bewegte Masse infolge ihres Bewegungszustandes unter gegebenen Bedingungen mechanische Arbeit leisten. Man spricht deshalb von einer kinetischen Energie bewegter Massen. Ebenso können aber auch zwei Massen, die sich gegenseitig anziehen und die sich in einer bestimmten Entfernung voneinander befinden, unter geeigneten Bedingungen mechanische Arbeit verrichten. Es wohnt ihnen ebenfalls Energie inne, die man mechanische Energie der Lage oder potentielle Energie (hier speziell Gravitationsenergie) nennt. Wir sehen jedenfalls schon jetzt, daß die Energieangaben sich auf bestimmte Zustände, bzw. Zeitpunkte beziehen, während Arbeitsangaben, wie wir sahen, Zustandsänderungen bzw. Zeitabschnitte betreffen<sup>1)</sup>. Des weiteren wollen wir gleich jetzt beachten, daß, ebenso wie energiebegabte Körpersysteme unter geeigneten Bedingungen mechanische Arbeit erzeugen können, so auch umgekehrt bei Leistung mechanischer Arbeit in Körpersystemen Energie entsteht. So entsteht bekanntlich beim freien Fall der Körper, wenn also die Gravitation über bestimmte Wegstrecken

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Mitteilungen des Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen (AEF), ZS f. Elektrochem. 17, 920 (1911).

entgegen dem Beharrungswiderstand der fallenden Körper wirkt, die mechanische Arbeit leistet, kinetische Energie der fallenden Massen

Von anderen Energiearten wollen wir noch nennen die elastische Form- und Volumenenergie, derzufolge deformierte bzw. komprimierte elastische Körper bei Rückkehr in ihre alte Form oder bei Vergrößerung ihres Volumens mechanische Arbeit leisten können, ferner die Wärmeenergie, die elektrische und magnetische Energie, die strahlende Energie und endlich die chemische Energie. Höchstwahrscheinlich wird es einer vorgeschrittenen Erkenntnis möglich sein, sämtliche aufgezählten Energiearten so zu reduzieren, daß sich alle übrigen Energiearten in die beiden Klassen der Arbeitsvermögen der Bewegung (kinetische Energien) und Arbeitsvermögen der Lage (potentielle Energien) werden einreihen lassen. So läßt sich z. B. schon heute die Wärmeenergie als eine kinetische Energie charakterisieren, ferner die strahlende Energie auf die elektrische und magnetische zurückführen usw.<sup>1)</sup> — Jedenfalls aber ersieht man schon aus unserer noch qualitativen Betrachtung, daß wir die Energie nach W. Ostwald werden definieren können als dasjenige, woraus sich (unter geeigneten Bedingungen) mechanische Arbeit gewinnen läßt und das aus mechanischer Arbeit entstehen kann.

Im weiteren wird es darauf ankommen, für die qualitativ bereits erkannten Energiearten geeignete quantitative Maße aufzustellen und zahlenmäßige Beziehungen der Energiearten bei den sich abspielenden physikalischen und chemischen Prozessen zu finden. Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß erstens jedesmal, wenn bei einem physikalischen oder chemischen Vorgang eine Energieart verschwindet, stets eine oder mehrere andere Energiearten auftreten und daß zweitens die Maße der Energiearten so gewählt werden können, daß beim Verschwinden einer bestimmten Menge der einen Energieart stets ganz bestimmte Mengen anderer Energiearten auftreten. Wenn z. B. von einer Energieart die in geeignetem Maß gemessene Menge  $A$  verschwindet, so entsteht die Menge  $B$  einer zweiten oder die Menge  $C$  einer dritten Energieart<sup>2)</sup> usw. und zwar treten stets nur die ganz bestimmten, konstant ihren Zahlenwert behaltenden Mengen  $B$  und  $C$  auf und keine anderen. Man kommt daher zu der Vorstellung, daß etwas der mechanischen Arbeit und den aufgezählten Energiearten Übergeordnetes vorhanden ist, das sich bei den physikalischen und chemischen Vorgängen nur transformiert, indem es aus einer Form in eine andere äquivalente Form übergeht. Man kann dann dieses bei allen physikalischen und chemischen

<sup>1)</sup> Wir nehmen die Vorgänge so einfach an, daß bei dem Vorgang nur eine Energieart verschwindet und nur eine Energieart entsteht.

Prozessen Andauernde, der mechanischen Arbeit und den Energiearten Übergeordnete, als unzerstörbar, als ein Dauerndes, eine Substanz (von substantia die Grundlage bilden) bezeichnen. Man nennt dieses Dauernde (Wahrende, Wahre, Wirkliche) wohl auch Energie schlecht-hin<sup>1)</sup>. Wir stoßen hier bereits auf eine zweite bei den physikalisch-chemischen Erscheinungen invariante Größe, die Energie, die sich neben die ebenfalls unveränderliche uns bereits bekannte Größe, die Masse, stellt. Mit der Anschauung, daß bei allen physikalischen und chemischen Prozessen die Energie sich nur transformiert, indem äquivalente Energiearten auseinander entstehen, ist das Wesentliche des Satzes von der Erhaltung der Energie gegeben.

Den Inhalt dieses außerordentlich wichtigen Fundamentalsatzes wollen wir uns aber noch durch einige weitere Auseinandersetzungen verdeutlichen<sup>2)</sup>. Indem wir einer gedankenreichen Monographie von A. E. Haas<sup>3)</sup> folgen, können wir drei Ideen als die Hauptkernpunkte des Satzes von der Erhaltung der Energie bezeichnen, die Konstanzidee, die Kompensationsidee und die Einheitsidee.

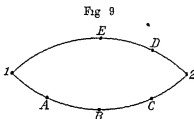
Die Idee von der Konstanz der Energie können wir uns, wie folgt, klar machen: In einem Körpersystem ist in einem durch be-

<sup>1)</sup> W. Ostwald, der wesentlich zur Ausbildung der Lehre von den Energien beigetragen hat, versucht, den Begriff des Stoffes aus dem der Energie herzuleiten. Doch ist wohl die Tatsache, daß neben der Masse noch stets eine große Zahl von bestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften in konstanter Weise in den Naturkörpern auftreten, die Ostwald als Bündel von Energien auffaßt, eine Tatsache sui generis, die sich aus dem Energiebegriff nicht ableiten läßt, sondern vielmehr die Stoffvorstellung rechtfertigt. Die dynamische Stoffauffassung der jedes Atom als ein Bündel von Kräften auffaßt, dürfte übrigens die richtigere sein. Vgl. hierzu E. v. Haubmann, Die Weltanschauung der modernen Physik, S. 186—209, Leipzig, H. Haacke 1902.

<sup>2)</sup> Als Literatur zu dem Satz von der Erhaltung der Energie sei angeführt M. Planck, Das Prinzip der Erhaltung der Energie (Bd. 6 in Sammlung Wissenschaft und Hypothese), 2. Aufl., Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1908, M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 4. Aufl., Leipzig, Veit u. Co 1912, E. Mach, Die Geschichte und die Wurzel des Satzes von der Erhaltung der Arbeit, Prag, Calvesche Buchhandlung 1872, E. Mach, Mechanik in ihrer Entwicklung, 6. Aufl., Leipzig, F. A. Brockhaus 1908, E. Mach, Die Prinzipien der Wärmelehre, 2. Aufl., Leipzig, J. A. Barth 1900, W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie Bd. II, 1. Kapitel Energie und Geschichte der Energetik, S. 9—50, Leipzig, W. Engelmann 1908, W. Ostwald, Die Energie (Bd. I, Sammlung „Wissen und Können“), Leipzig, J. A. Barth 1908, A. E. Haas, Die Entwicklungsgeschichte des Satzes von der Erhaltung der Kraft, Wien, A. Hildebrand 1909. Siehe ferner die Lehrbücher der Physik von A. Höfler, S. 87—104, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1904, O. D. Chwolson, Bd. I, S. 103—130, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1902 und Muller-Pouillet Pfundler, Bd. I, 1. Aufl., S. 281—244, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1905.



stimmte Werte der Zustandsgrößen ( $p, v, T$  usw.) definierten Zustand auch eine ganz bestimmte Menge von Energie enthalten. Mit anderen Worten kann man dies auch so ausdrücken, daß der Energiegehalt eines Körpersystems eine endliche, eindeutige und stetige Funktion seines Zustandes ist. Man kann auch sagen, daß die bei einem Übergang des Systems von einem Zustand 1 in einen anderen Zustand 2 nach außen abgegebene oder von außen aufgenommene Energiemenge vom Wege unabhängig ist, auf dem das Körpersystem vom Zustand 1 in den Zustand 2 kommt. Wir können nun sogleich aus den eben angeführten Sätzen mittels eines sog. Kreisprozesses die Unerschaffbarkeit der Energie bei physikalischen und chemischen Vorgängen folgen. Unter einem Kreisprozeß, dem man ein Körpersystem unterwirft, versteht man bekanntlich einen Prozeß, an dessen Ende das System wieder in seinem Anfangszustand sich befindet. Wir betrachten des genaueren einen solchen Kreisprozeß, an dessen Ende auch keinerlei Änderungen außerhalb des Systems (in der Außenwelt) übrig bleiben sollen. Der Kreisprozeß sei in Fig. 9 schematisch angedeutet.



Wir gehen zunächst mit dem Körpersystem von Zustand 1 über die Zustände  $A, B, C$  in Zustand 2 über, dann tun wir dies auf einem zweiten Wege von 1 über  $E, D$  nach 2. In beiden Fällen muß wegen der eindeutigen Zuordnung von Energiegehalt und Zustand die gleiche Energiemenge  $X$  z. B. nach außen abgegeben worden sein. Geht man umgekehrt vom Zustand 2 über  $D, E$  nach Zustand 1, so muß aus demselben Grunde die gleiche Energiemenge  $X$  wieder aufgenommen werden. Das Resultat eines Kreisprozesses mit dem Körpersystem von 1 über  $A, B, C$  nach 2 und von da über  $D, E$  nach 1 zurück ist also ein unveränderter Energiegehalt des Körpersystems und, da in der Außenwelt nach Ablauf des Kreisprozesses ebenfalls keine Veränderungen hinterbleiben sollen, ein unveränderter Energiegehalt der Außenwelt, welcher letzterer ebenfalls aus dem Eindeutigkeitsprinzip folgt. Denkt man sich nun den Kreisprozeß mit Hilfe einer periodisch arbeitenden Maschine durchgeführt, also einer solchen, die nach einer bestimmten Zeit wieder in ihren Anfangszustand zurückkehrt, und hinterläßt diese Maschine nach jeder Tour keinerlei Änderungen in der Außenwelt, so kann sie auch nach  $n$ -Touren infolge obiger Sätze keine Energie erzeugt oder zerstört haben. Man sieht auf diese Weise ein, daß die ausgesprochenen

Sätze mit der Unmöglichkeit eines „Perpetuum mobile erster Art“ identisch sind, d. h. einer Maschine, die fortwährend Energie aus Nichts erzeugt oder in Nichts zerstört. Die zahlreichen Versuche zur Konstruktion eines Perpetuum mobile haben ebenso zum Erkenntnis der Unerschöpfbarkeit und Unzerstörbarkeit der Energie geführt, wie die zahlreichen fruchtlosen Versuche der Transformation der Elemente ineinander zu dem Satz der Erhaltung der Elemente führten<sup>1)</sup>. Der Gedanke von der Unerschöpfbarkeit und Unzerstörbarkeit der Energie bildet den Kern der Konstanzidee im Satz von der Erhaltung der Energie.

Der Teil der Erfahrungen, der sich um die Kompensationsidee herumkristallisiert, läßt sich dahin aussprechen, daß eine bestimmte Menge einer Energieart sich in eine äquivalente Menge einer zweiten Energieart verwandeln läßt. Der Energiegehalt eines nach außen abgeschlossenen Körpersystems, d. h. die Summe der in ihm enthaltenen Mengen aller Energiearten in Äquivalenten einer (beliebigen) Energieart ausgedrückt, bleibt bei allen Veränderungen innerhalb des Systems konstant (invariant). Man wird von diesem Gesichtspunkt den Energiegehalt eines begrenzten Körpersystems in einem bestimmten Zustand, bezogen auf einen willkürlich gewählten Normalzustand, (nach M. Planck<sup>2)</sup>) definieren als die Summe der mechanischen Äquivalente aller Wirkungen, die außerhalb des Systems hervorgerufen werden, wenn dasselbe auf irgend eine Weise aus dem gegebenen Zustand in den Normalzustand übergeht.

Auch die Idee von der Einheit aller physikalischen und chemischen Erscheinungen hat endlich wesentlich zur Entwicklung des Prinzips von der Erhaltung der Energie beigetragen<sup>3)</sup>. Zunächst wurde das Energie-

<sup>1)</sup> Es ist noch zu betonen, daß der Satz von der Erhaltung der Energie wohl auch für die physikalischen und chemischen Vorgänge im Reich des Lebendigen gilt, wiewohl hier keine so exakten Versuche als im Reich des Unbelebten vorliegen. Vgl. z. B. Sir Oliver Lodge, *Leben und Materie*, Berlin, K. Curtius 1908.

<sup>2)</sup> M. Planck, *Vorlesungen über Thermodynamik*, 3. Aufl., S. 80.

<sup>3)</sup> In diese Einheit des physikalisch-chemischen Geschehens sind wohl auch die physikalisch-chemischen Prozesse in den Lebewesen mit einzubeziehen. Die den Lebewesen spezifisch eigentümlichen Vorgänge scheinen aber unbedingt eine Absonderung des Reiches der organisierten Wesen von dem des Anorganischen zu fordern, über das sich das erstere Reich erhebt, wenn natürlich auch beide Reiche in einem Grunde wurzeln. Siehe z. B. A. Höfler, *Psychologie*, S. 23—63, 554 f., Wien u. Prag, F. Tempsky 1897, ferner das bereits erwähnte Buch des großen Physikers Sir O. Lodge, *Leben und Materie*, Berlin, K. Curtius 1908, ferner L. Pöschhammer, *Zum Problem der Willensfreiheit*, Stuttgart, M. Kiehlmann 1908 und E. Becher, *Gehirn und Seele*, Heidelberg, C. Winter 1911, weiter H. Driesch, *Der Vitalismus als Geschichte und als Lehre*, Leipzig 1905, J. Reinke, *Die Welt*

prinzip nur im Bereich der Mechanik erkannt Galileo Galilei sprach es im Trägheitsprinzip aus, daß die kinetische Energie eines einzelnen sich selbst überlassenen Körpers konstant bleibt Sodann wurde der Satz von der Erhaltung der kinetischen Gesamtenergie eines Systems aus beliebig vielen Körpern für solche Veränderungen ausgesprochen, bei denen bloß ein Umsatz an kinetischer Energie zwischen den einzelnen Körpern stattfindet Was die einen Körper bei den hier einzig und allein betrachteten elastischen Stößen verlieren, das gewinnen die anderen Dieser Satz ist zunächst von R Descartes<sup>1)</sup> (1596 bis 1650) im allgemeinen gefaßt worden, der noch die Bewegungsgröße ( $mv$ ) als Maß der kinetischen Energie betrachtete G W Leibniz<sup>2)</sup> (1646 bis 1716) hat den Satz exakt erfaßt und das richtige Maß für die kinetische Energie ( $\frac{1}{2}mv^2$ ) eingeführt Leibniz hat auch wesentliche Ausdehnungen des Gültigkeitsbereiches des ersten Energieprinzips in der Mechanik durchgeführt, indem er den Begriff der potentiellen Energie der Lage schuf und auch neben den ausgedehnten ponderablen Massen die Moleküle in den Kreis der Betrachtungen zog Er sprach zunächst für die mechanischen Vorgänge (mit Ausnahme des unelastischen Stoßes) den Satz aus, daß bei ihnen die Summe der aktuellen (kinetischen) und der latenten (potentiellen) Energie konstant ist Durch Heranziehung der Korpuskeln (Moleküle) konnte er endlich für alle mechanischen Vorgänge (mit Einschluß des unelastischen Stoßes) die Konstanz der Summe der mechanischen Energien der ponderablen, ausgedehnten Massen und der Moleküle behaupten Die klare Erkennung von der Unmöglichkeit eines mechanischen Perpetuum mobile findet sich wohl zuerst bei Chr Huyghens<sup>3)</sup>, während die mathematische Durcharbeitung des Energieprinzips in der Mechanik außer von Galilei, Huyghens und Leibniz von den Bernouillis [Jakob Bernoulli (1654—1705), sein Bruder Johann Bernoulli (1667—1748) und hauptsächlich dessen Sohn Daniel Bernoulli<sup>4)</sup> (1700—1782)], J L

als Tat, 5 Aufl, Berlin, Gebi Paetel 1908, Einleitung in die theoretische Biologie, Berlin, Gebi Paetel 1901, E Denneit, Die Weltanschauung des modernen Naturforschers, Stuttgart, Max Kiehlmann 1907, J Wiesner, Natur, Geist, Technik, Leipzig, W Engelmann 1910

<sup>1)</sup> R Descartes, Oeuvres, ed Adam et Paul Tannery, Paris 1907

<sup>2)</sup> G W Leibniz, Mathematische Schriften, herausgeg von C J Gerhardt, Halle 1860

<sup>3)</sup> Chr Huyghens, Horologium oscillatorium in Oeuvres complètes publiées par la société hollandaise des sciences, La Haye 1888—1894, auch Chr Huyghens' Nachgelassene Abhandlungen Ueber die Bewegung der Körper durch den Stoß Ueber die Zentrifugalkraft, herausgeg von F Hausdorff in Ostwalds Klassikern Nr 188, Leipzig, W Engelmann 1903

<sup>4)</sup> Daniel Bernoulli, Hydrodynamica, Straßburg 1738

d'Alembert<sup>1)</sup> (1717—1783), J L Lagrange<sup>2)</sup> und P S Laplace<sup>3)</sup> durchgeführt wurde. Der Begriff der mechanischen Arbeit wurde dagegen von den drei großen französischen Schöpfern der technischen Mechanik, Graf Lazare Carnot<sup>4)</sup> (1753—1823, Sadi Carnots Vater), G C Coriolis<sup>5)</sup> (1792—1843) und J V Poncelet<sup>6)</sup> (1788—1867) geschaffen. Da die Akustik frühzeitig als ein besonderes Kapitel der Mechanik erkannt wurde, so ist klar, daß das Energieprinzip auch frühzeitig auf die Luftwellen ausgedehnt wurde. Auf die Wärmeerscheinungen, deren mechanische Natur man schon lange vermutet hatte, konnte der Energiebegriff erst übertragen werden, nachdem man durch die Experimentalarbeiten von Benjamin Thompson, Graf v Rumford<sup>7)</sup> (1753—1814) und von Sir Humphrey Davy<sup>8)</sup> (1778—1829) erkannt hatte, daß die Wärme kein Stoff, sondern eine Energiegröße ist. Die Ausdehnung des Energiebegriffs auf die Optik ist hauptsächlich von A Fresnel<sup>9)</sup>, auf das Gebiet der magnetischen und elektrischen Erscheinungen hauptsächlich von M Faraday<sup>10)</sup> durchgeführt worden. Daß auch von chemischer Seite die Wichtigkeit des Energiebegriffs erfaßt wurde, bezeugt eine Abhandlung des bedeutenden Chemikers K Fr Mohr<sup>11)</sup> (1806—1879), die allerdings zur Zeit ihres Erscheinens nicht beachtet wurde. In seiner ganzen Tragweite für alle Gebiete der Physik wurde der Energiegedanke jedoch erst von dem schwabischen Arzt J R Mayer<sup>12)</sup>, von H v Helmholtz<sup>13)</sup> und von dem schotti-

<sup>1)</sup> J L d'Alembert, Abhandlung über Dynamik (1743), übersetzt u. herausgegeben von A Koen in Ostwalds Klassikern Nr. 106 (1899)

<sup>2)</sup> J L Lagrange, *Mécanique analytique*, 2 ed Paris 1811—1815

<sup>3)</sup> P S Laplace, Über die Anziehung homogener Ellipsoide (1782), herausgegeben von A Wangerin in Ostwalds Klassikern Nr. 19 (1890)

<sup>4)</sup> L Carnot, *Essai sur les Machines en general*, Paris 1788

<sup>5)</sup> G C Coriolis, *Du calcul de l'Effet des machines*, Paris 1829, *Traité de la mécanique des corps solides et du calcul de l'effet des machines*, Paris 1844

<sup>6)</sup> J V Poncelet, *Cours de mécanique appliquée*, 2 ed Metz 1828, *Mécanique industrielle*, Lüttich 1889

<sup>7)</sup> Benjamin Thompson, Graf von Rumford, *The Complete Works*, Boston 1870, *Mémoires sur la chaleur*, Paris 1804

<sup>8)</sup> Sir Humphrey Davy, *The collected works*, London 1839

<sup>9)</sup> Augustin Fresnel, *Oeuvres complètes* Bd II, S 44, Paris 1858

<sup>10)</sup> M Faraday, *Experimental researches in electricity*, Phil Trans 1831 bis 1835, M Faraday, *Experimentaluntersuchungen über Elektrizität* (1832—1835), herausgeg. von A J v Oettingen in Ostwalds Klassikern Nr. 81, 86, 87, 126, 128, 131, 134 196, 140 (1896—1903)

<sup>11)</sup> K Fr Mohr, *Ueber die Natur der Wärme in Zeitschrift für Physik u. verwandte Wissenschaft* (herausgeg. von Baumgärtner u. Holger) 5, 419 (1837), wieder abgedruckt in K Fr Mohr, *Allgemeine Theorie der Wärme und Bewegung*, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1869

<sup>12)</sup> J R Mayer, *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur*, Lieb

schen Blauer und Naturforscher J P Joule<sup>1)</sup> erfaßt Mayer brachte das Prinzip von der Erhaltung der Energie in seine allgemeine Form, Helmholtz führte es in allen Gebieten der Physik exakt, zahlenmäßig durch und Joule erbrachte zahlreiche, genial einsonnene experimentelle Belege, so daß das erste Energieprinzip als das gemeinsame Werk des spekulierenden Naturphilosophen, des analysierenden Theoretikers und des experimentierenden Empirikers dasteht<sup>2)</sup> Neben Mayer, Helmholtz und Joule sind noch S Carnot, L A Colding, A Séguin und G A Hirn als Mitbegründer des ersten Energieprinzips zu nennen

## 2. Die Wärmeenergie, die Kalorie, das mechanische Wärmeäquivalent.

Von allen Energiearten wird uns neben der mechanischen Energie zunächst die Wärmeenergie am meisten beschäftigen In der Wärmelehre haben sich zunächst die grundlegenden Begriffe der Temperatur und der Wärmemenge entwickelt Auf den Temperaturbegriff sind wir bereits kurz eingegangen, so daß wir jetzt unsere Aufmerksamkeit nur auf die Entwicklung des Begriffes der Wärmemenge zu lenken haben Man hat schon frühzeitig beobachtet, daß ein heißer Körper längere Zeit zur Abkühlung braucht und daß hierbei die Körper seiner Umgebung wärmer werden Aus dieser Beobachtung entsteht leicht die Vorstellung eines übergehenden, bei dem Prozeß sich erhaltenden Wärmestoffs Die Menge des Wärmestoffs lernte man bald durch kalorimetrische Versuche<sup>3)</sup> quantitativ festzustellen Man erkannte durch Mischungskalorimetrische Versuche [J Black<sup>4)</sup> (1728—1799)], daß die Menge Wärmestoff, die man einem Körper zu seiner Erwärmung zuzuführen hat, proportional seiner Masse und seiner Temperaturerhöhung ist Den Proportionalitätsfaktor, der von der Natur des Stoffes abhängig ist und der die der Masseneinheit für 1° Temperaturerhöhung zuzuführende Menge an Wärmestoff darstellt, nannte man spezifische Wärme Man setzte die Menge Wärmestoff, die man der Masseneinheit Wasser zur Temperaturerhöhung um 1° zuführen mußte, als Einheits-

Ann 42, 233 (1842), J R Mayer, Die Mechanik der Wärme, 2 Abhandl., herausgegeben von A J v Oettingen, Ostwalds Klassiker Nr 180, 1911

<sup>1)</sup> H v Helmholtz, Ueber die Erhaltung der Kraft, Ostwalds Klassiker Nr 1 (1889)

<sup>2)</sup> J P Joule, Scientific Papers, London 1884, Abhandlungen über das mechanische Wärmeäquivalent, übersetzt von Spengel, Braunschweig 1879

<sup>3)</sup> Vgl A E Haas, loc 8 99 und E Mach, Prinzipien der Wärmelehre, 2 Aufl, S 268

<sup>4)</sup> E Mach, Prinzipien der Wärmelehre, 2 Aufl, S 153—194

<sup>5)</sup> J Black, Vorlesungen über Chemie, deutsch von Ctell, Hamburg 1804

menge des Wärmestoffes fest (Kalorie) Die Erscheinungen bei den Aggregatzustandsänderungen (Schmelzen, Gefrieren, Verdampfen, Kondensieren), sowie die Wärmeerscheinungen bei chemischen Prozessen fügten sich in den Rahmen der Stoffvorstellung ein, da bei diesen Vorgängen für ganz bestimmte Stoffmengen auch ganz bestimmte Wärmemengen auftraten oder verschwinden Zu Anfang des 19. Jahrhunderts aber wurden Erscheinungen bekannt, die sich nicht mehr mit der stofflichen Natur der Wärme vertugten Graf Rumford zeigte, daß durch Rotation eines stumpfen Metallbohrers in einem noch nicht ganz ausgebohrten Kanonenrohr ohne nennenswerte Veränderungen des Bohrers oder Rohres beliebige Quantitäten Wärme erzeugt werden können Sir Humphrey Davy zeigte, daß zwei Eisstücke von  $0^{\circ}$  in einer Umgebung von  $0^{\circ}$  schmelzen, wenn sie aneinander rotieren Es wurde also die bereits damals genau bekannte Schmelzwärme des Eises durch Rotation erzeugt, denn ein Körper höherer Temperatur, von dem Wärme hätte überfließen können, war nicht vorhanden Man erkannte weiter, daß in den Dampfmaschinen bestimmte Wärmemengen verschwinden und dabei gleichzeitig mechanische Arbeit entsteht Endlich beobachtete man noch, daß ein heißer Körper, der Strahlung aussendet, an Wärme verliert, ein kalter Körper, der die Strahlung absorbiert, an Wärme gewinnt Die Strahlung war aber vermöge ihrer Wellennatur als energetische, nicht stoffliche Größe erkannt Durch die aufgezählten Beobachtungen wurde die Annahme von der stofflichen Natur der Wärme unhaltbar und die von ihrer energetischen Natur als richtig erkannt

Als Einheit der Wärmemenge wird heute nach dem Vorschlag von E. Warburg<sup>1)</sup> die  $15^{\circ}$ -Kalorie angenommen Sie ist diejenige Wärmemenge, welche 1 g Wasser von  $14,5^{\circ}$  auf  $15,5^{\circ}$  C, am Wasserstoffthermometer gemessen, erwärmt Man nimmt gerade diese Temperatur an, weil die Temperaturvariation der spezifischen Wärme des Wassers in der Nähe von  $15^{\circ}$  C am besten bekannt und nur sehr klein ist, und weil ferner  $15^{\circ}$  C der Zimmertemperatur sehr nahe liegt Neben der  $15^{\circ}$ -Kalorie spielt noch die mittlere Kalorie eine Rolle, d. h. der 100 Teil der Wärmemenge, die 1 g Wasser von  $0^{\circ}$  auf  $100^{\circ}$  C erwärmt Sie ist unabhängig von jeder Thermometrie und erfordert nur die Kenntnis des Eis- und Siedepunktes des Wassers

Zum Zwecke der Reduktion verschiedener, noch im Gebrauch befindlicher anderer Kalorien sei hier eine Tabelle der spezifischen Wärme  $c$  des Wassers in der Nähe von  $15^{\circ}$  C gegeben, die den Messungen von

<sup>1)</sup> E. Warburg, Referat über die Wärmeinheit vor der Naturforscherversammlung, München 1899, J. A. Barth, Leipzig 1900, siehe ferner Ausschluß für Einheiten und Formelgrößen, ZS f. Elektrochem. 14, 743 (1908)

H A Rowland<sup>1)</sup>, A Bartoli und E Stracciati<sup>2)</sup>, E Lüdin<sup>3)</sup>, H T Barnes<sup>4)</sup>, E H Griffiths<sup>5)</sup> und C Dieterici<sup>6)</sup> entstammt.

Tabelle 3

Spezifische Wärme des Wassers, wenn die bei 15°C als 1 gesetzt wird

0 = 0	5	10	15	20	25	30
c = 1,008	1,005	1,002	1,000	0,999	0,998	0,998

Wir erwähnen noch, daß man den 1000fachen Wert der Gramm-kalorie (cal) als Kilogrammkalorie (Cal) bezeichnet

Es wird nun eine wichtige Aufgabe sein, das mechanische Äquivalent dieser beiden Kalorien in möglichst exakter Weise experimentell ausfindig zu machen. Nachdem bereits J R Mayer (s u u) und J P Joule das mechanische Wärmeäquivalent angenähert bestimmt hatten, haben dann H A Rowland<sup>7)</sup>, C Miculescu<sup>8)</sup>, E H Griffiths<sup>9)</sup>, A Schuster und W Gannon<sup>10)</sup>, H L Callendar<sup>11)</sup> und H T Barnes<sup>12)</sup> mit allen Mitteln der modernen Präzisionstechnik möglichst exakte Werte des mechanischen Äquivalentes ermittelt, die von K Scheel und R Luther<sup>13)</sup> für die 15°-Kalorie umgerechnet wurden. Hierbei benutzten Rowland und Miculescu die bereits von Joule eingeführte Methode der Verwandlung einer gemessenen mechanischen Arbeit in eine kalorimetrisch gemessene Wärmemenge durch mechanische Reibung eines mit bekannter mechanischer Energie getriebenen Rührers in der Kalorimeterflüssigkeit (Wasser), während die anderen genannten Forscher sich einer elektrischen Methode bedienten. Bei dieser wird eine bekannte Menge elektrischer Energie, deren mechanisches Äquivalent durch andere Untersuchungen genau bekannt ist, in das Kalorimeterwasser hineingeschickt und die entstehende Wärmemenge

<sup>1)</sup> H A Rowland Proc Amer Acad (N S) 7, 75—200 (1880), umgerechnet von Ch W Waidner u Fr Mailloiy, Phys Rev 8, 198—286 (1899)

<sup>2)</sup> A Bartoli u E Stracciati, Chim (3), 34, 64—67 (1893)

<sup>3)</sup> E Lüdin, Mitteil d Naturwiss Ges Winterthur, H 2, S A 185 (1900).

<sup>4)</sup> H T Barnes, Phil Trans (A), 199, 149—268 (1900)

<sup>5)</sup> E H Griffiths Phil Trans (A), 184, 361—304 (1893), Proc Roy Soc 55, 23—26 (1898), Phil Mag (3), 40, 431—454 (1895)

<sup>6)</sup> C Dieterici, Ann d Phys (4), 16, 593—620 (1905)

<sup>7)</sup> Siehe Anm 1

<sup>8)</sup> C Miculescu, J de phys (8), 1, 104—120 (1892), Ann chim phys (6), 27, 202—238 (1892)

<sup>9)</sup> Siehe Anm 5

<sup>10)</sup> A Schuster u W Gannon, Proc Roy Soc 57, 25—31 (1894), Phil Trans (A), 186, 415—467 (1894)

<sup>11)</sup> H L Callendar, Phil Trans (A), 199, 55—148 (1902)

<sup>12)</sup> Siehe Anm 4

<sup>13)</sup> K Scheel u R Luther (AEF), ZS f Elektrochem 14, 743 (1908)

genau festgestellt K Scheel und R Luthel berechnen aus den genannten Messungen den Wert der 15°-Kalorie zu  $4,188 \cdot 10^7$  Erg, wobei der wahrscheinliche Fehler nach ihren Angaben  $\pm 0,002 \cdot 10^7$  Erg sein soll Auch der Arbeitswert der mittleren Grammkalorie (0—100° C) wurde von K Scheel und R Luthel nach den Messungen von O Reynolds und W H Moorby<sup>1)</sup>, von H T Barnes<sup>2)</sup> und von C Dietrich<sup>3)</sup> berechnet und zu  $4,187 \cdot 10^7$  Erg gefunden, wobei der wahrscheinliche Fehler  $\pm 0,004 \cdot 10^7$  Erg sein soll Man kann also das mechanische Äquivalent der 15°-Kalorie und das der mittleren Kalorie und somit die beiden Kalorien selbst als gleich groß ansehen

### 3. Die spezifischen Wärmen eines idealen Gases

Im Anschluß an den Satz von der Erhaltung der Energie können wir einige wichtige weitere Eigenschaften eines idealen Gases kennen lernen, welche sich auf seine spezifischen Wärmen beziehen Man hat bei einem idealen Gas, wie bei jedem anderen Gas, zwischen einer spezifischen Wärme bei konstantem Volumen  $c_v$  und bei konstantem Druck  $c_p$  zu unterscheiden Wir verstehen unter der spezifischen Wärme eines idealen Gases bei konstantem Volumen  $c_v$  diejenige Warmemenge, die wir 1 g des idealen Gases bei konstantem Volumen zwecks 1° Temperaturerhöhung zuzuführen haben Die spezifische Wärme des idealen Gases bei konstantem Druck  $c_p$  ist eine hiervon verschiedene Warmemenge, nämlich diejenige, welche 1 g des idealen Gases bei konstantem Druck  $p$  zur Temperaturerhöhung um 1° zuzuführen ist Bei der Erwärmung unter konstantem Druck erfolgt eine Ausdehnung des Gasvolumens unter Ueberwindung des äußeren, konstanten Druckes  $p$ , also einer Arbeitsleistung durch das Gas Wir erwähnen gleich jetzt daß man die analogen Warmemengen, die man 1 Mol des idealen Gases zur Temperaturerhöhung um 1° zuzuführen hat, Molarwärmen oder Molekulärwärmen nennt und sie mit den Symbolen  $C_v$  und  $C_p$  bezeichnet Da die zur Erwärmung um 1° nötigen Warmemengen ceteris paribus der zu erwärmenden Masse des idealen Gases proportional sind, so gelten, wenn  $M$  das Molekulargewicht des idealen Gases ist, die Gleichungen

$$C_v = M c_v \text{ und } C_p = M c_p \quad (13)$$

Was die Abhängigkeit der Größen  $C_v$  und  $C_p$  bzw  $c_v$  und  $c_p$  von den Versuchsumständen anlangt, so ist zunächst zu bemerken, daß diese

<sup>1)</sup> O Reynolds u W H Moorby, Proc Roy Soc 61, 298—296 (1897)

<sup>2)</sup> H T Barnes, Phil Trans (A), 199, 149—263 (1902)

<sup>3)</sup> C Dietrich, Ann d Phys (4), 16, 593—620 (1905)





HERMANN VON HELMHOLTZ

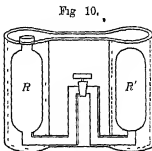


Großen mit der chemischen Natur des idealen Gases variieren. Wir sehen dagegen diese Größen als von der Temperatur völlig unabhängig an und erweitern die Definition eines idealen Gases durch diese Annahme. Da es sich bei der Bildung des Begriffs eines idealen Gases um die Bildung eines zweckmäßigen Grenzbegriffs handelt, dem die realen Gase sich beliebig nähern, so sind wir hierzu berechtigt, da die realen Gase in ziemlich weiten Temperaturgrenzen konstante Molekularwärmen aufweisen<sup>1)</sup>

Wir können gleich eine weitere Eigenschaft, die aus dem Verhalten der realen Gase extrapoliert ist, in die Definition der idealen Gase aufnehmen, nämlich die, daß der gesamte Energiegehalt einer beliebigen Menge eines idealen Gases bei konstant bleibender Temperatur von seinem jeweiligen Volumen völlig unabhängig ist. Zur Erläuterung der Verhältnisse verwenden wir die Apparatur von Fig 10.

Zwei bombenartige Metallgefäße  $R$  und  $R'$ , die durch ein mit Hahn versehenes Metallrohr in Verbindung stehen, befinden sich in einem und demselben Wasserbad. Durch ein Anschlußventil des Gefäßes  $R$  können bei geöffnetem Hahn beide Gefäße evakuiert werden. Sodann wird der Hahn geschlossen und in das Gefäß  $R$  Wasserstoff, z. B. bis zu einem Druck von 2 Atm., eingefüllt. Laßt man den Wasserstoff durch Öffnen des Hahnes in das evakuierte Gefäß  $R'$  strömen, so bemerkt man bei guter Rührung des Wassers so gut wie keine Temperaturänderung desselben. Je näher ein Gas dem idealen Verhalten kommt, um so exakter trifft dies zu. Da die Temperatur des Wassers sich nicht geändert hat, so ist bei der Ausdehnung des Gases keine Warmemenge aus dem Gas durch die Gefäßwände  $RR'$  hinaus- oder in das Gas durch die Gefäßwände  $RR'$  hineingegangen. Da auch keine anderen Energiemengen durch die Gefäßwände bei der Gasausdehnung gegangen sind, so ist der gesamte Energiegehalt des Gases nach dem ersten Energieprinzip unverändert geblieben. Der Energiegehalt einer beliebigen Menge eines idealen Gases ist also bei konstanter Temperatur von seinem Volumen, und da mit dem Volumen auch der Druck nach Boyle-Mariottes Gesetz wechselt, auch von seinem Druck unabhängig (Joulesches Gesetz)<sup>2)</sup>

Aus dem eben abgeleiteten Satz folgt sofort eine wichtige Kon-



<sup>1)</sup> Vgl. M. Planck, Thermodynamik, 9. Aufl., S. 59.

<sup>2)</sup> Der Ausdehnungsversuch stammt in seiner ersten Form von J. L. Gay Lussac, vervollkommen wurde er von J. P. Joule.

sequenz für die Größen  $C_v$  bzw.  $c_v$  eines idealen Gases. Wir erwärmen 1 Mol eines idealen Gases von dem Volumen  $v_1$  und der Temperatur  $T$  bei konstantem Volumen auf  $T + 1$ , sodann dilatieren wir es bei konstanter Temperatur  $T + 1$  auf das größere Volumen  $v_2$  in der gleichen Weise, wie dies bei Fig 10 geschildert wurde. Da wir von den einschließenden Gefäßen als unwesentlich absehen können, so ist zu der ganzen Zustandsänderung nur die Zufuhr der Warmmenge  $C_v$  nötig, d. h. der Molekularwärme, die zugeführt werden muß, wenn das Mol das Volumen  $v_1$  einnimmt. Bei der isothermen (d. h. bei konstanter Temperatur sich abspielenden) Dilatation des idealen Gases tritt ja, wie wir wissen, keine Energieänderung ein. — Wir können aber auch auf einem zweiten Wege das Gasmol von der Temperatur  $T$  und dem Volumen  $v_1$  auf die Temperatur  $T + 1$  und das Volumen  $v_2$  bringen. Wir können nämlich zunächst das Gasmol bei der Temperatur  $T$  von  $v_1$  auf  $v_2$  sich in der bei Fig 10 geschilderten Weise ausdehnen lassen und es dann bei konstantem Volumen  $v_2$  von  $T$  auf  $T + 1$  erwärmen. Zu der ganzen Zustandsänderung haben wir nur die Zufuhr der Molekularwärme  $C_v$  nötig, die das Gasmol des Volumens  $v_2$  um  $1^\circ$  erwärmt. Nach dem Satz von der eindeutigen Zuordnung des Energiegehaltes eines Körpers zu seinen Zuständen muß aber die Energieänderung bei den beiden eben geschilderten Zustandsänderungen die gleiche sein, da der Anfangs- und Endzustand in beiden Fällen derselbe ist. Für ein ideales Gas gilt dabei die Gleichung

$$C_{v_1} = C_{v_2} \quad (14)$$

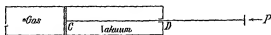
Die Größen  $C_v$  bzw.  $c_v$  sind bei einem idealen Gase von dem Volumen des Mols bzw. des Gramms und somit auch von seinem Druck unabhängig. Da diese Größen definitionsgemäß bei idealen Gasen auch von der Temperatur unabhängig sind, stellen sie nur mit der chemischen Natur der idealen Gase verändernde Stoffkonstanten vor.

Auf dem ersten Energieprinzip fußend können wir weiter eine wichtige Beziehung zwischen den beiden Molekularwärmen  $C_p$  und  $C_v$  eines Gases herleiten, die bereits von J. R. Mayer aufgefunden wurde. Wir erwärmen 1 Mol eines idealen Gases von dem Volumen  $v_1$ ,  $p$ ,  $T$  bei konstantem Druck  $p$  auf die Temperatur  $T + 1$ , wobei sich das Volumen von  $v_1$  in  $v_2$  vergrößert. Hierbei haben wir die Molarwärme  $C_p$  zuzuführen. Auch hier können wir von dem einschließenden Gefäße, das für die Betrachtungen belanglos ist, abstrahieren. Die dem Gase zugeführte Energiemenge  $C_p$  wird teilweise dazu verwendet, um seine Wärmeenergie zu vermehren, teilweise aber auch dazu, um Arbeit zu leisten. Um dies einzusehen, denken wir uns das Gasmol z. B. in einem Metallzylinder vom Querschnitt  $q$  Quadratzentimeter (Fig 11) einge-

geschlossen, in dem ein mit Kolbenstange versehener Stempel  $C$  reibungslos und gasdicht beweglich sei

Die Kolbenstange werde bei  $D$  gasdicht und reibungslos hindurchgeführt, der Raum  $CD$  sei evakuiert. Auf die Kolbenstange denken wir uns die Kraft  $p$  entgegen dem Gasdruck  $p$  ausgeübt. Es lasten also

Fig. 11



auf jedem Quadratzentimeter des Stempels  $p$  Dynen. Die Volumvergrößerung  $v_2 - v_1$  bei der Erwärmung des Gasmoles um  $1^\circ$  bei dem konstanten Druck  $p$  läßt sich leicht aus dem Gay-Lussacschen Gesetz (Gl. 4a) berechnen. Es gelten nämlich die Gleichungen

$$v_1 : v_2 = T : T + 1, \quad v_2 - v_1 = T \cdot 1, \quad v_2 - v_1 = \frac{v_1}{T}$$

Die Arbeitsleistung des Gases, die es durch Ueberwindung des auf ihm lastenden Druckes bei der Volumvergrößerung aufbringt, ist nun, wenn der Stempel vom Querschnitt  $q$  um die Strecke  $l$  bei der Gasausdehnung bewegt wird, gegeben durch den Ausdruck

$$A = p \cdot q \cdot l = p(v_2 - v_1) = p \cdot \frac{v_1}{T} = R$$

Da  $p$ ,  $v_1$  und  $T$  die drei zusammengehörigen Zustandsgrößen des Gasmoles im Anfangszustand sind, so sieht man vermöge der allgemeinen Gasgleichung (Gl. 11) die Richtigkeit der Gleichung  $A = R$  ein. Da wir im absoluten Maßsystem messen, haben wir für  $R$  den Wert  $0,8316 \cdot 10^8$  zu setzen (Gl. 10b). Bei der Erwärmung von 1 Mol eines idealen Gases um  $1^\circ$  bei konstant gehaltenem Druck wird stets von dem Gase eine Arbeit von  $0,8316 \cdot 10^8$  Erg geleistet, und zwar unabhängig davon, welches die einzelnen Werte von  $p$ ,  $v$  und  $T$  sind, bei denen die Erwärmung vor sich geht und unabhängig davon, welches die chemische Natur des idealen Gases ist. Wir nennen nun den Teil der bei der Erwärmung zugeführten Wärmemenge  $Q_p$  (gemessen in Grammkalorien), der als Wärmeenergie im Gase verbleibt und zu seiner Temperaturerhöhung verwendet wird,  $z$ . Es gilt dann die Gleichung

$$C_p = z + A = z + R \quad (15)$$

Hierbei müssen wir zur Richtigkeit der Gleichung rechts und links gleiches Maß haben, z. B. die Größen beider Seiten in Grammkalorien ausdrücken. Da 1 Grammkalorie, wie wir sahen, rund  $4,19 \cdot 10^7$  Erg ist, so erhalten wir als Äquivalent für die Arbeit von  $0,8316 \cdot 10^8$  Erg ( $R$ )

den Wert  $\frac{0,8316}{4,19} \frac{10^9}{10^7} = 1,985 \text{ cal}$  Der Wert der Gaskonstanten im kalorischen Maße ist daher <sup>1)</sup>

$$R = 1,985 \text{ (cal)} \quad (16)$$

Die Größe  $\alpha$  von Gl (15) können wir nun leicht ermitteln. Wir dehnen zunächst das Gasmol, vom gleichen Anfangszustand ( $v_1, p, T$ ) ausgehend, bei konstanter Temperatur  $T$  in der bei Fig 10 geschilderten Weise gerade bis zu dem Volumen  $v_2$  aus, welches das Gasmol bei der Temperatur  $T + 1$  und dem Druck  $p$  einnehmen würde. Hierbei tritt keine Energieänderung des Gasmoles auf. Sodann erwärmen wir das Gasmol bei konstantem Volumen  $v_2$  von  $T$  auf  $T + 1$ , wobei wir die Warmemenge  $C_v$  zuführen müssen. Wir sind dann mit dem Gas in den gleichen Endzustand ( $v_2, p, T + 1$ ), wie früher (S 66), gelangt. Die gesamte Energieänderung des Gasmoles beim Übergang aus dem Zustand  $v_1, p, T$  in den Zustand  $v_2, p, T + 1$  wird also durch  $C_p$  dargestellt. Da auch bei dem früheren (S 66) geschilderten Prozeß das Gasmol vom gleichen Anfangszustand in den gleichen Endzustand gelangte, muß nach dem Prinzip von der eindeutigen Zuordnung von Energiegehalt und Zustand auch bei diesem früheren Prozeß die gesamte Änderung der Energie  $C_p$  sein. Sehen wir uns das Schicksal der bei dem früheren Prozeß dem Gasmol zugeführten Warmemenge  $C_p$  nach Gl (15) etwas näher an, so erkennen wir, daß die Arbeit  $R$  nach außen gegeben wurde<sup>2)</sup>, während nur die Energiemenge  $\alpha$  in dem Gasmol verblieb. Diese Größe  $\alpha$  stellt also bei dem ersten Prozeß die gesamte Änderung der Energie dar. Nach dem ersten Energieprinzip muß daher Gleichheit zwischen  $\alpha$  und  $C_v$  bestehen. Setzen wir  $C_v$  für  $\alpha$  in Gl (15) ein, so bekommen wir den wichtigen Ausdruck

$$C_p = C_v + R \text{ oder } C_p - C_v = R = 1,985 \text{ cal} \quad (17)$$

Die Differenz der Molekularwarmen  $C_p$  und  $C_v$  eines idealen Gases ist gleich der kalorisch gemessenen Gaskonstanten  $R$ . Dieses Resultat gilt unabhängig von der chemischen Natur des idealen Gases für jeden Wert von  $p, v$  und  $T$ .

Da nun die Größe  $C_v$  bzw  $c_v$  vom Volumen und Druck des idealen Gases unabhängig ist, gilt dies vermöge Gl (17) auch für die Größen  $C_p$  und  $c_p$ . Wir können also jetzt ein ideales Gas genauer als ein solches definieren, welches die Gasgleichung (11) befolgt, Unabhängigkeit seines Energiegehaltes bei konstanter Temperatur von Volumen (bzw Druck) aufweist und dessen Molekularwarmen  $C_v$  und  $C_p$  von der Temperatur

<sup>1)</sup> Maßeinheitenkommission der Bunsengesellschaft, ZS f Elektrochem 12, 1 (1906) und AEP, 1b 14, 743 (1908)

<sup>2)</sup> Das sich ausdehnende Gas konnte z B eine elastische Feder komprimieren

unabhängig sind. Aus diesen Annahmen folgt unter Zugrundelegung des ersten Energieprinzips die Unabhängigkeit der Molekularwärmen von Druck und Volumen. Man kann natürlich auch umgekehrt die Definition des idealen Gases das Gasgesetz und die Unabhängigkeit der Molekularwärmen  $C_p$  und  $C_v$  vom Druck, Volumen und Temperatur zugrunde legen und mit Hilfe des ersten Energieprinzips die Unabhängigkeit seines gesamten Energiegehaltes von dem Volumen (bzw. dem Drucke) folgen. Es läßt sich zeigen<sup>1)</sup>, daß, bei Zugrundelegung auch des zweiten Energieprinzips, für die Definition eines idealen Gases schon die Befolgung des Gasgesetzes und die Unabhängigkeit der Molekularwärmen von der Temperatur genügt, indem aus dem Gasgesetz und dem zweiten Energieprinzip die Unabhängigkeit des Gesamtenergiegehaltes eines idealen Gases von seinem Volumen (bzw. Druck) mit Notwendigkeit folgt und somit auch weiter die Unabhängigkeit der Molekularwärmen von diesen letztgenannten Größen.

Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Molekularwärmen  $C_p$  und  $C_v$  von Gasen werden wir später (s. 1. Buch) kennen lernen, ebenso von ihnen unabhängige Methoden zur direkten Bestimmung des Quotienten  $\frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v}$  der Molekul- bzw. spezifischen Wärmen. Diesen Quotienten, der eine wichtige Rolle bei einer Reihe von Prozessen spielt, bezeichnet man mit dem Buchstaben  $\kappa$ . Bestimmt man mit Hilfe einer der später zu erörternden Methoden die Größe  $\kappa$  direkt, so hat man auch mit Hilfe von Gl. (17) die Einzelwerte von  $C_p$  und  $C_v$ . Aus den Gleichungen

$$\frac{C_p}{C_v} = \kappa \text{ und } C_p - C_v = R$$

folgt nämlich, wie leicht ersichtlich

$$C_v = \frac{R}{\kappa - 1} \text{ und } C_p = \frac{\kappa R}{\kappa - 1} \quad (18)$$

#### 4. Kinetische Deutung des idealen Gasgesetzes

Wir haben im vorausgehenden nur von der allgemeinen Erkenntnis gesprochen, daß die Wärme kein Stoff, sondern eine Energiegröße ist. Im speziellen ist man bald, nachdem man sich des genaueren mit den Wärmeerscheinungen beschäftigte, zu der Vorstellung gekommen, daß die Wärme in nichts anderem als in der Bewegung der kleinsten Teilchen eines Körpers besteht, daß sie also im wesentlichen identisch mit einer mechanischen Energie ist. Man spricht deshalb von einer mechanischen Wärmetheorie oder von einer Thermodynamik. Den

<sup>1)</sup> Siehe z. B. O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik Bd. III, S. 536 f.

Satz von der Erhaltung der Energie, angewendet auf die Beziehungen zwischen der Wärme und allen anderen Energiearten, nennt man den ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Die Thermodynamik wird uns in dem vorliegenden Werke sehr viel beschäftigen, da sie zu den fruchtbarsten Methoden der Naturforschung im Reich des Unorganisierten gehört.

Auf dem Boden der mechanischen Wärmetheorie hat man sich bald detaillierte Vorstellungen über die Bewegung der kleinsten Teilchen der Körper gemacht und zwar in erster Linie betreffs der gasförmigen Körper. Wir werden aber später sehen, daß auch für flüssige und feste Körper die Bewegungen der kleinsten Teilchen schon weitgehend erforscht sind. Man teilt dementsprechend die Theorie, die sich mit der Bewegung der kleinsten Körperteilchen beschäftigt, in die kinetische Theorie der gasförmigen, flüssigen und festen Körper ein. Schon vom rein qualitativen Standpunkt ist ersichtlich, daß durch die der kinetischen Theorie der Materie zugrundeliegende atomistische Auffassung ihrer Konstitution Erscheinungen wie die Kompression durch Annäherung der kleinsten Teilchen, wie die Auflösung durch Eindringen der Atome einer Substanz in die Zwischenräume zwischen den Atomen einer zweiten Substanz usw. leicht zu erklären sind<sup>1)</sup>. Die kinetische Theorie arbeitet die atomistische Auffassung der Materie zur Erklärung vieler Erscheinungen quantitativ aus. Wir wollen uns an dieser Stelle nur mit einigen Grundzügen der kinetischen Theorie der Gase vertraut machen, während das Genauere erst bei Besprechung der Eigenschaften des gasförmigen Aggregatzustandes gebracht werden soll. Die Grundzüge der kinetischen Theorie der Gase zeichnen sich durch große Einfachheit und Anschaulichkeit aus.

### Allgemeine Vorstellungen der kinetischen Gastheorie

Die kinetische Gastheorie wurde in ihren Grundzügen hauptsächlich von D. Bernoulli<sup>2)</sup> (1738) begründet und von J. J. Waterston<sup>3)</sup> (1845) weitergebildet. Die Abhandlung Waterstons, die der Royal Society in London eingesendet wurde, ist von ihr zunächst nicht veröffentlicht worden, bis Lord Rayleigh, der das Manuskript auf-

<sup>1)</sup> Für viele Zwecke kann aber die Materie als kontinuierlich den Raum erfüllend angenommen werden, wie z. B. in der Aero- und Hydrodynamik und in der Elastizitätstheorie. Der physikalischen Wirklichkeit entspricht aber, wie wir sehen werden, nur die atomistische Auffassung, aus welcher sich auch, wenn auch schwieriger, die Resultate der Hydrodynamik gewinnen lassen (siehe I. Buch).

<sup>2)</sup> D. Bernoulli, *Hydrodynamica*, Straßburg 1738.

<sup>3)</sup> J. J. Waterston, On the Physics of Media, that are composed of Free and Perfectly Elastic Molecules in a State of Motion, *Phil. Trans.* 188, 1 (1892).



fand, 1892 ihre Veröffentlichung veranlaßte. Als weitere Begründer der kinetischen Gastheorie sind J. P. Joule<sup>1)</sup>, A. Kionig<sup>2)</sup> (1822 bis 1879) und R. Clausius<sup>3)</sup> anzuführen. Die Ausarbeitung der kinetischen Gastheorie ist hauptsächlich das Werk von R. Clausius, J. Cl. Maxwell, L. Boltzmann, J. D. van der Waals und O. E. Meyer<sup>4)</sup>.

Wir werden zunächst, um erst eine gewisse Anschauung zu gewinnen, die Grundzüge der kinetischen Theorie in vereinfachter Weise entwickeln und werden uns erst später mit ihrer strengeren Begründung vertraut machen. Nach der kinetischen Gastheorie sind nun die Gasmoleküle, die wir bereits kennen lernten, nicht in Ruhe, sondern in fortwährender Bewegung. Diese Moleküle sind so außerordentlich klein, daß ihre linearen Dimensionen bei verdünnten (idealen Gasen) neben ihren mittleren Abständen zu vernachlässigen sind. Wir stellen uns die Moleküle als vollkommen elastische, harte Kugeln vor. Diese Vorstellung hat jedenfalls keinerlei Schwierigkeiten bei einatomigen Gasen. Sind die Gase mehratomig, so denken wir uns vorläufig die Atome im Gasmolekül starr verbunden und können auch hier vereinfachend annehmen, daß die einzelnen Gasmoleküle sich annähernd wie vollkommen elastische Kugeln verhalten. Diese elastischen, harten Kugeln bewegen sich nun nach den

<sup>1)</sup> J. P. Joule, Phil. Mag. (4), 14, 211 (1857).

<sup>2)</sup> A. Kionig, Grundzüge einer Theorie der Gase, Berlin, A. W. Hayn 1856. Abgedruckt in Ann. d. Phys. (2), 49, 315 (1856).

<sup>3)</sup> R. Clausius, Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, Ann. d. Phys. (2), 100, 353 (1857).

<sup>4)</sup> Als Literatur zur kinetischen Gastheorie seien die folgenden Werke angeführt: R. Clausius, Die kinetische Theorie der Gase, herausgeg. von M. Planck u. C. Pulfich, 2. Aufl., Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1889—1891, J. Cl. Maxwell, Scientific Papers, 2 Bde., Cambridge, University Press 1890, J. Cl. Maxwell, Theory of heat, 4. Aufl., London 1876 (deutsch von F. Auerbach, Breslau, Mauerschke u. Berendt 1877), J. Cl. Maxwell, Matter and motion, London 1876 (deutsch von E. v. Fleischl, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1879), L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, 2 Teile, Leipzig, J. A. Barth 1896 u. 1898, L. Boltzmann u. J. Nabl, Kinetische Theorie der Materie in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften Bd. V, 1, Heft 4, Leipzig und Berlin, B. G. Teubner 1907, J. D. van der Waals, Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes in 2 Teilen, 2. Aufl., Leipzig, J. A. Barth 1899 u. 1900, O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., Breslau, Mauerschke u. Berendt 1899, J. H. Jeans, The dynamical Theory of Gases, Cambridge, University Press 1904, B. Weinstein, Thermodynamik und Kinetik der Körper, 1 Bd., Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1901. Neben diesen Werken sind zur Einführung besonders geeignet A. Byk, Einführung in die kinetische Theorie der Gase I. Die idealen einatomigen Gase (Math.-physik. Schriften für Ing. u. Stud. Nr. 10), Leipzig u. Berlin B. G. Teubner 1910 und G. Jäger, Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie (Sammlung Die Wissenschaft, Heft 12), Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1906, sowie G. Jäger, Die kinetische Theorie der Gase in Winkelmanns Handbuch der Physik Bd. III, S. 687—767, Leipzig, J. A. Barth 1906.

Vorstellungen der kinetischen Gastheorie mit großer Geschwindigkeit geradlinig vorwärts, bis sie auf andere elastische Kugeln oder die ebenfalls vollkommen elastisch gedachten Wände des einschließenden Gefäßes aufprallen. Bei ihren Zusammenstößen befolgen die Kugeln die Gesetze des elastischen Stoßes (s. w. u.). Wir denken uns auch die Zeit des elastischen Zusammenstoßes sehr klein gegenüber der durchschnittlichen Zeit, in der sich ein Molekül ohne Zusammenstoß frei bewegt. Bei idealen Gasen nehmen wir an, daß die einzelnen Gasmoleküle keinerlei Kräfte aufeinander ausüben mit Ausnahme der bei ihren Zusammenstößen in Aktion tretenden elastischen Stoßkräfte oder daß wenigstens die sonst ausgeübten Kräfte so klein sind, daß sie für die nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt werden können. Wir können z. B. die Gravitationskräfte zwischen den Molekülen vernachlässigen, da mit der Verkleinerung der Dimensionen die Gravitationskräfte nicht allein im absoluten Maße, sondern auch noch im relativen Maße gegenüber unseren gewöhnlich dimensionierten Massen abnehmen. Haben wir z. B. zwei sich berührende Kugeln der Dichte 1 und vom Halbmesser 1 cm, so ist die Gravitationskraft

$$f_1 = C \frac{m_1^2}{r_1^2} = \frac{C}{4} \left( \frac{4\pi}{3} \cdot 1 \right)^2 = C \frac{4\pi^2}{9}$$

Nehmen wir nun zwei sich berührende Kugeln der gleichen Dichte, aber von molekularen Dimensionen (Radius ca.  $10^{-8}$  cm, s. w. u.), so wird die Gravitationskraft

$$f_2 = C \frac{m_2^2}{r_2^2} = C \frac{\left( \frac{4}{3} \cdot 10^{-24} \cdot \pi \cdot 1 \right)^2}{4 \cdot 10^{-16}} = C \frac{4 \cdot 10^{-32} \pi^2}{9}$$

Das Verhältnis  $\frac{f_2}{f_1}$  hat dann den Wert  $10^{-32}$ . Wie man aus der

Rechnung sieht, ist die Gravitationskraft zwischen den beiden Kugeln der vierten Potenz ihres Radius proportional, die Masse jeder Kugel dagegen nur seiner dritten Potenz. Während also in obigem Beispiel beim Uebergang von gewöhnlichen zu molekularen Dimensionen die Massen auf den  $10^{-24}$ -fachen Wert heruntergehen, sinkt die Kraft auf den  $10^{-32}$  Teil. Trotzdem also die Massen sich räumlich sehr viel näher kommen können, nimmt doch die Kraft relativ ab. Ebenso wie die Gravitationskräfte zwischen den Gasmolekülen, können wir auch die Massenanziehung der Erde auf die Moleküle (Schwerkraft) und alle sonstigen Kräfte bei der Betrachtung der Molekülbewegung eines idealen Gases, das definierte Temperatur und definierten Druck zeigt, sich also in einem Gleichgewichtszustand befindet, vernachlässigen. Insbesondere wäre noch zu betonen, daß die Gasmoleküle sich vollkommen reibungslos bewegen.

Wir wollen, um gleich von vornherein eine richtige Anschauung zu erzielen, vorweg nehmen, daß wir uns in jedem Kubikzentimeter auch eines außerordentlich stark ( $10^{-6}$  mm Hg) verdünnten Gases noch eine sehr große, nach Millionen zu veranschlagende Zahl von Gasmolekülen vorzustellen haben. Diese Moleküle bewegen sich mit durchschnittlichen Geschwindigkeiten von der Größenordnung eines Kilometers pro Sekunde. Die Gasmoleküle legen aber nur außerordentlich kleine Wegstrecken (bei 1 Atm und gew. Temp ca  $10^{-4}$  mm) frei, d. h. ohne Zusammenstöße mit anderen Molekülen zurück, so daß die Zahl ihrer Zusammenstöße pro Sekunde eine außerordentlich große ist (bei 1 Atm und gew. Temp ca  $5 \cdot 10^9$ ).

Einige für die kinetische Gastheorie wichtige Grundbegriffe der Mechanik<sup>1)</sup>

Wir haben S 53 gesehen, daß, wenn eine Kraft  $f$  auf eine bewegliche Masse  $m$  langs der Strecke  $ds$ , unter Bewegung der Masse in der Kraftrichtung, also unter Ueberwindung des der Kraft  $f$  gleichen Bewegungswiderstandes der Masse, wirkt, daß dann die Arbeit  $f ds$  von der Kraft geleistet wird. Wir können nun das Wegintegral der Kraft bilden, d. h. die Summe der Produkte  $f ds$  von einem Anfangspunkt  $s_1$  angefangen bis zu einem Endpunkt  $s_2$ . Wir denken uns, daß auf der ganzen Strecke  $s_1$  bis  $s_2$  die Kraft nur zur Ueberwindung des Trägheitswiderstandes der Masse  $m$  verwendet wird, sowie daß Kraftrichtung und Bewegungsrichtung stets zusammenfallen und sich während der Bewegung nicht ändern<sup>2)</sup>. Wir bekommen dann unter Benutzung von Gl (1) folgenden Wert des Wegintegrals

$$\begin{aligned} \int_{s_1}^{s_2} f ds &= \int_{s_1}^{s_2} m \frac{d^2 s}{dt^2} ds = m \int_{s_1}^{s_2} \frac{dc}{dt} ds = m \int_{s_1}^{s_2} \frac{ds}{dt} dc = m \int_{s_1}^{s_2} c dc = \\ &= \frac{mc_2^2}{2} - \frac{mc_1^2}{2} \end{aligned} \quad (19)$$

Die Größe  $\frac{mc^2}{2}$  ( $c$  Geschwindigkeit) nennt man, wie wir wissen, die kinetische Energie der Masse  $m$ . Wir sehen aus Gl (19), daß

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu G. Jäger, Theoretische Physik, Bd I, 2. Aufl., S 25–29, Leipzig, G. J. Göschen'sche Verlagshandlung 1901. Die knapp gefaltete (4 Bändchen) theoretische Physik G. Jägers kann wegen ihrer außerordentlich klaren Stilisierung jedem physikalischen Chemiker zum Studium warmstens empfohlen werden.

<sup>2)</sup> Für den Fall der verschiedenen Richtung von Kraft und Bewegung und ihrer Aenderung während der Bewegung siehe O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd I, S 112. Es gilt dann ebenfalls Gl (19), nur hat man statt der ganzen Kraft die in jeder  $ds$  fallende Kraftkomponente zu setzen.

die von der Kraft  $f$  auf dem Weg  $s_1$  bis  $s_2$  geleistete Arbeit (das Wegintegral der Kraft) gleich der Änderung der kinetischen Energie der sich bewegenden Masse ist. Bei Messung der kinetischen Energie der Masse durch den Ausdruck  $\frac{mc^2}{2}$  findet also jedenfalls bei den geschilderten Kraftwirkungen eine äquivalente Transformation von mechanischer Arbeit in kinetische Energie statt.

Wir können nun die Einwirkung einer Kraft  $f$  auf eine bewegliche Masse  $m$  noch von einem anderen Gesichtspunkt betrachten. Lassen wir eine Kraft  $f$  während einer kleinen Zeit  $dt$  auf die bewegliche Masse  $m$  wirken, so wird die Änderung des Bewegungszustandes der Masse  $m$  oder die Größe der Wirkung der Kraft um so beträchtlicher sein, je größer die Kraft  $f$  und je größer das Zeitelement  $dt$  ist. Man nennt das Produkt  $f dt$  den Impuls der Kraft. Man kann nun die Summe der Impulse der Kraft von der Zeit  $t_1$  bis zur Zeit  $t_2$  bilden, welche dann das Zeitintegral der Kraft heißt und in gewisser Weise die Einwirkung der Kraft auf die bewegliche Masse  $m$  stellt. Wir stellen uns auch hier wieder vor, daß die Kraft nur zur Überwindung des Trägheitswiderstandes der Masse  $m$  dienen soll, sowie daß Kraftrichtung und Bewegungsrichtung stets zusammenfallen und sich während der Bewegung nicht ändern<sup>1)</sup>. Wir erhalten für das Zeitintegral der Kraft wieder unter Berücksichtigung von Gl (1) den Ausdruck

$$\int_{t_1}^{t_2} f dt = m \int_{t_1}^{t_2} \frac{dc}{dt} dt = mc_2 - mc_1, \quad (20)$$

wenn wir die Geschwindigkeit der Masse  $m$  zur Zeit  $t_1$  mit  $c_1$ , zur Zeit  $t_2$  mit  $c_2$  bezeichnen. Die Größe  $mc$  nennt man die Bewegungsgröße der Masse  $m$ . Aus Gl (20) sehen wir, daß das Zeitintegral der wirkenden Kraft (bzw die Summe der Impulse) gleich der Änderung der Bewegungsgröße der beweglichen Masse ist. Aus der aus Gl (20) unmittelbar folgenden Gleichung

$$f dt = d(mc) = m dc \quad (21)$$

sehen wir, daß die Kraft  $f$  durch die in der Sekunde eintretende Änderung der Bewegungsgröße gemessen wird. Gl (21) besagt im Grunde dasselbe wie Gl (1).

Wir denken uns nun weiter zwei vollkommen elastische Kugeln,

<sup>1)</sup> Auch für den Fall der verschiedenen Richtung von Kraft und Bewegung und ihrer beliebigen Änderung gilt Gl (20). Man hat dann in ihr nichts zu ändern, sondern nur die geometrische Änderung der Bewegungsgröße zu berücksichtigen. Siehe O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik Bd. I, S. 84.

deren Mittelpunkte sich auf einer und derselben Geraden in der gleichen Richtung bewegen. Die beiden Kugeln sollen die Massen  $m_1$  und  $m_2$  und die Geschwindigkeiten  $c_1$  und  $c_2$  ( $c_1 < c_2$ ) besitzen. Die zweite Kugel wird infolge ihrer größeren Geschwindigkeit die erste einholen und auf sie stoßen (gerader Stoß). Die beiden Kugeln deformieren sich solange, bis sie die gleiche Geschwindigkeit  $u$  angenommen haben. Hierbei verwandelt sich ein Teil der kinetischen Energie beider Kugeln in potentielle (elastische) Energie. Indem nun die elastische Deformation der Kugeln in einer ebenso langen Periode sich wieder ausgleicht, als die zu ihrer Herstellung benötigte war, wird sämtliche elastische Energie wieder in kinetische Energie verwandelt, wobei die Geschwindigkeiten beider Kugeln wieder ungleich werden. Da die beiden Zeitperioden vom Zusammenstoß bis zum Gleichwerden der Geschwindigkeit und vom Gleichwerden der Geschwindigkeit bis zur Trennung der beiden Kugeln gleich groß sind und für jede auf die einzelne Kugel während eines Teilchens  $dt$  der einen Periode wirkende Kraft eine gleiche in der anderen Periode sich finden läßt, so ist das Zeitintegral der auf die einzelne Kugel in der ersten Periode wirkenden Kraft gleich dem der zweiten Periode. Ist die am Schluß der ersten Periode erreichte gleiche Geschwindigkeit beider Kugeln  $u$ , dann hat die erste Kugel an Bewegungsgröße gewonnen  $m_1(u - c_1)$ , die zweite verloren  $m_2(c_2 - u)$ . Da während der Deformationsperiode ebenso wie in der zweiten Periode in jedem Zeitmoment eine und dieselbe Kraft auf die beiden Kugeln wirkt, so ist das Zeitintegral der Kraft für beide Kugeln und somit auch die Änderung der Bewegungsgröße beider Kugeln in jeder einzelnen der zwei Perioden die gleiche. Da diese beiden Perioden aber symmetrisch sind, sind aber auch die Änderungen der Bewegungsgrößen in den beiden verschiedenen Zeitperioden untereinander gleich. Nennen wir die von den beiden Kugeln am Schlusse der zweiten Periode erlangten Geschwindigkeiten  $v_1$  und  $v_2$ , so gewinnt in der zweiten Periode die erste Kugel noch weiter die Bewegungsgröße  $m_1(v_1 - u)$  und die zweite verliert noch weiter  $m_2(u - v_2)$ . Es gilt dann die Gleichung

$$m_1(u - c_1) = m_2(c_2 - u) = m_1(v_1 - u) = m_2(u - v_2)$$

Aus der Gleichung  $m_1(u - c_1) = m_2(c_2 - u)$  folgt zunächst für  $u$

$$u = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2}$$

und aus den Gleichungen  $m_1(u - c_1) = m_1(v_1 - u)$  bzw.  $m_2(c_2 - u) = m_2(u - v_2)$  folgen die Ausdrücke

$$v_1 = 2 \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2} - c_1 \quad \text{und} \quad v_2 = 2 \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2} - c_2 \quad (22)$$

für die Endgeschwindigkeiten der beiden Kugeln nach dem Stoß. Sind

die beiden Massen einander gleich, so folgt aus den Gleichungen (22)  $v_1 = c_2$  und  $v_2 = c_1$ , d. h. die beiden Kugeln tauschen beim Stoß ihre Geschwindigkeiten aus. Ist die eine Masse  $m_1$  außerordentlich groß ( $m_1 = \infty$ ) und ihre Geschwindigkeit  $c_1 = 0$ , was für den Stoß einer Kugel gegen eine feste, vollkommen elastische Wand gilt, so wird  $v_2 = -c_2$ , d. h. die Kugel wird bei senkrechtem Aufprall mit gleich großer, aber entgegengesetzt gerichteter Geschwindigkeit reflektiert.

### Die Grundformel der kinetischen Gastheorie

$$p = \frac{N}{3} \frac{m \bar{c}^2}{n}$$

Durch die bis jetzt qualitativ geschilderten Vorstellungen der kinetischen Gastheorie sind wir bereits in der Lage, die Grundeigenschaften der Gase anschaulich zu verstehen. Es ist nun klar, daß den Gasmolekülen ein Expansionsstreben innewohnt, vermöge dessen sie jeden ihnen dargebotenen Raum gleichmäßig zu erfüllen suchen. Infolge ihrer geradlinigen Bewegung geraten sie nämlich in die ihnen zur Verfügung gestellten Räume gar bald hinein und durchlaufen sie bis zum Anprall an die Gefäßwände. Ebenso ist durch unsere Grundvorstellungen der Druck der Gase erklärt. Durch den fortwährenden Aufprall der zahllosen Gasmoleküle auf jeden Quadratzentimeter der umschließenden Wände wird der Gasdruck hervorgerufen.

Wir können nun nicht allein in qualitativer Weise die Existenz des Gasdruckes aus den Grundvorstellungen der kinetischen Gastheorie herleiten, sondern wir können ihn auch quantitativ berechnen. Wir können zu diesem Zwecke folgendermaßen verfahren. Jedes auf 1 qcm ebener Wandoberfläche aufprallende Gasmolekül erleidet nach den Gesetzen des elastischen Stoßes eine Änderung seiner Bewegungsgröße und übt während des Stoßes einen numerisch gleichen Impuls aus. Bildet man die Summe aus allen Änderungen der Bewegungsgrößen der auf den Quadratzentimeter pro Sekunde aufprallenden Gasmoleküle, so hat man auch die Summe der pro Sekunde und Quadratzentimeter erteilten Impulse. Diese Impulssumme kann man gleich dem Produkt einer während der ganzen Sekunde konstant auf den Quadratzentimeter Wand wirkenden mittleren Kraft  $p$  und der Zeiteinheit setzen, d. h. die Impulssumme stellt numerisch nichts anderes als die Größe des auf den Quadratzentimeter wirkenden Gasdruckes vor.

Wir gehen nunmehr zu der sehr einfachen Berechnung des Gasdruckes nach J. P. Joule<sup>1)</sup> bzw. nach A. Kronig<sup>2)</sup> über, die allein-

<sup>1)</sup> J. P. Joule, Phil. Mag. (4), 14, 211 (1837)

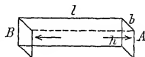
<sup>2)</sup> A. Kronig, Ann. d. Phys. (2), 90, 815 (1856)

dings nicht streng ist. Wir denken uns das ideale Gas in einem parallel-epipedischen Gefäß (Fig. 12) eingeschlossen.

Die Berechnung läßt sich übrigens für jedes beliebig geformte Gefäß in analoger Weise durchführen und liefert ein von der Form des Gefäßes unabhängiges Resultat<sup>1)</sup>. Die einzelnen Moleküle, die in dem Gefäß von Fig. 12 eingeschlossenen Gases, das überall gleiche Temperatur und gleichen Druck haben soll, also sich in einem mit der Zeit unveränderlichen, d. h. stationären Zustand befindet, haben nun Geschwindigkeiten, die nach Richtung und Größe im allgemeinen verschieden sein werden und alle möglichen Werte aufweisen können. Zunächst ist klar, daß wegen der gleichmäßigen Eigenschaften des Gases nach allen Richtungen (Isotropie) in keinem Moment irgend eine Richtung vor der anderen bevorzugt sein kann und daß sie es auch wegen des stationären Gaszustandes in den späteren Zeitmomenten nicht sein wird. An diesen Verhältnissen wird jedenfalls durch die Molekulzusammenstöße nichts geändert. Aber auch in anderer Hinsicht werden wir die Wirkung der Molekulzusammenstöße vernachlässigen können, nämlich in Hinsicht auf die Verteilung der Geschwindigkeiten auf die Gasmoleküle. Die individuellen Gasmoleküle werden zwar bei den Zusammenstößen ihre Geschwindigkeiten mannigfach wechseln, trotzdem werden die Molekülzahlen der einzelnen Geschwindigkeitsintervalle ( $c_1$  bis  $c_j$ ) sich durch die Zusammenstöße nicht ändern, da kein Zeitteilchen vor dem anderen in einem stationären Zustand ausgezeichnet ist. Wir werden also vereinfachend von den Zusammenstößen der Moleküle untereinander absehen können. Wir werden noch weiter vereinfachend in nicht strenger Weise die Verhältnisse so betrachten können, als ob die Gasmoleküle nur eine einzige Geschwindigkeit besäßen. Die rechnerischen Resultate sind dann für unsere Betrachtungen die gleichen wie bei der strengeren Annahme verschiedener Geschwindigkeiten ( $s$  u.), sind aber in viel einfacher Weise zu gewinnen.

Wir können uns nach den vorausgeschickten Überlegungen für die Druckberechnung vorstellen, daß die Anzahl der gesamten in dem Raum von Fig. 12 vorhandenen Gasmoleküle in drei gleiche Teile geteilt sei und daß das erste Drittel aller Moleküle sich parallel der Längskante  $l$  zwischen den Flächen  $A$  und  $B$ , das zweite Drittel parallel der Höhe  $h$  und das letzte Drittel parallel der Breite  $b$  sich bewegt. Die Moleküle bewegen sich alle mit der gleichen Geschwindigkeit und seien so ge-

Fig. 12



<sup>1)</sup> Eine einfache Ableitung der Druckformel für verschiedene Gefäßformen (Kugel, Würfel, beliebige Form) von L. Prandtl; siehe in Müller-Pouillet-Pfundler, Lehrbuch der Physik, 10 Aufl., Bd. III, S. 728–737.

ordnet, daß sie nicht zusammenstoßen. An den Wandungen, auf die sie senkrecht aufreffen, werden sie nach den Gesetzen des elastischen Stoßes reflektiert<sup>1)</sup>. Es sei nun insgesamt 1 Mol eines idealen Gases bei der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  in dem in Fig. 12 gezeichneten Gefäß des Volumens  $v$  enthalten. In dem Gasmol seien  $N$  einzelne Moleküle vorhanden. Es bewegen sich dann  $\frac{N}{3}$  Moleküle zwischen den Endflächen  $A$  und  $B$  hin und her. Ist ihre Geschwindigkeit  $c$ , so verstreicht die Zeit von  $\frac{2l}{c}$  Sekunden zwischen zwei Stoßen eines und desselben Moleküls auf die Grenzfläche  $A$ . In einer Sekunde trifft also das Molekül  $\frac{c}{2l}$  mal auf  $A$  auf. Die jedesmalige Aenderung der Bewegungsgröße des Gas-moleküls ist, da seine Geschwindigkeit in die gleich große, aber entgegengesetzt gerichtete beim Aufprall verwandelt wird, gleich  $2mc$ , wenn  $m$  die Masse eines Moleküls vorstellt. Die Aenderung der Bewegungsgröße eines Gas-moleküls pro Sekunde ist dann  $\frac{c}{2l} \cdot 2mc = \frac{mc^2}{l}$ , für alle  $\frac{N}{3}$  Moleküle also  $\frac{N}{3} \cdot \frac{mc^2}{l}$ . Diese Aenderung der Bewegungsgröße ist nach den vorausgehenden Überlegungen die Summe der auf die Wand  $A$  pro Sekunde ausgeübten Impulse bzw. der durchschnittlich auf die Wand  $A$  senkrecht ausgeübte Druck  $p$  im absoluten Maße gleich. Da die Wand die Größe  $bh$  hat, so wirkt auf einen Quadrat-zentimeter der Druck  $\frac{N}{3} \cdot \frac{mc^2}{bh l} = \frac{N}{3} \cdot \frac{mc^2}{v}$ , wenn  $v$  das Volumen des Gefäßes bzw. des Gasmoles ist. Wir erhalten also die wichtige Gleichung

$$p = \frac{N}{3} \cdot \frac{mc^2}{v}, \quad (23)$$

welche eine Fundamentalformel der kinetischen Gastheorie darstellt. Bedeutet man, daß das Produkt  $Nm$  die Masse  $M$  eines Gasmoles,  $d$  sein Molekulargewicht darstellt, so sieht man, daß man die Geschwindigkeit  $c$  der Gas-moleküle nach dem aus Gl. (23) folgenden Ausdruck

$$c = \sqrt{\frac{3pv}{M}} = \sqrt{\frac{3p}{d}} \quad (24)$$

<sup>1)</sup> Ableitungen, die schiefe Auftreffen der Moleküle auf die Wandungen berücksichtigen, stammen von R. Clausius, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., S. 25, siehe auch O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik Bd. III, S. 479 und weiter unten. Um in obiger Ableitung von dem Zusammenstoßen der senkrecht aufprallenden und reflektierten Moleküle absehen zu können, denken wir uns die Bahnen der aufprallenden und reflektierten Moleküle als zwei verschiedene, wenn auch außerordentlich nahe gelegene Linien.



berechnen kann, wo  $d$  die Gasdichte (Masse pro Kubikzentimeter) ist. Die Geschwindigkeit  $c$  ergibt sich z. B. für  $0^\circ \text{C}$  bei Wasserstoff zu  $1839 \frac{m}{sec}$ . Werte für andere Gase werden wir später kennen lernen.

Elementare Deutung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes, des Avogadro'schen Prinzips, des Gay-Lussac'schen und Dalton'schen Gesetzes durch die kinetische Gastheorie<sup>1)</sup>.

Wir können nun im folgenden unsere Annahmen über die Bewegung der Gasmoleküle noch etwas weiter detaillieren, indem wir die empirisch ermittelten Gasgesetze zu unseren Betrachtungen heranziehen. Es handelt sich also hier nicht um eine Ableitung der Gasgesetze, sondern um eine kinetische Deutung derselben. Auf ihre strenge kinetische Ableitung werden wir später zurückkommen.

Haben wir zunächst 1 Mol eines idealen Gases bei der Temperatur  $T$  unter dem Druck  $p_1$  in dem Volumen  $v_1$  und dann bei der gleichen Temperatur unter dem Druck  $p_2$  in dem Volumen  $v_2$ , so gilt nach Gl. (28)

$$p_1 = \frac{N}{3} \frac{m c_1^2}{v_1} \quad \text{und} \quad p_2 = \frac{N}{3} \frac{m c_2^2}{v_2},$$

wo  $c_1$  und  $c_2$  die Geschwindigkeiten der Gasmoleküle bei den verschiedenen Drücken  $p_1$  und  $p_2$  sind. Aus den beiden letzteren Ausdrücken folgt

$$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \frac{c_1^2}{c_2^2}.$$

Setzen wir  $c_1 = c_2$ , so wird der Quotient 1 und wir erhalten das Boyle-Mariottesche Gesetz. Wir erweitern also unsere Annahmen noch dahin, daß die Geschwindigkeit der Gasmoleküle bei konstanter Temperatur durch den Gasdruck bzw. die Dichte des Gases nicht beeinflußt sein soll.

Wir führen nunmehr zur weiteren Spezialisierung unserer kinetischen Vorstellungen die allgemeine Gasgleichung, die man rein empirisch, ohne jede atomistische Vorstellung, also auch ohne Avogadro's Prinzip, erhalten kann (s. S. 42), in unsere Betrachtungen ein. Aus der Gl. (11) (für 1 Mol) und Gl. (28)

$$p v = R T \quad \text{und} \quad p v = \frac{N m c^2}{3}$$

folgt durch Gleichsetzung

$$\frac{N m c^2}{3} = R T$$

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch die Ausführungen in dem trefflichen bereits zitierten Büchlein von A. Byk, Einführung in die kinetische Theorie der Gase I, S. 13 f.

Für die kinetische Energie der Moleküle eines idealen Gases der Temperatur  $T$  folgt dann

$$\frac{m c^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T \quad (25)$$

Die kinetische Energie der Moleküle eines idealen Gases ist seiner absoluten Temperatur proportional. Führen wir nun noch das Avogadro'sche Prinzip ein, daß in jedem Mol jedes beliebigen Gases die gleiche Anzahl ( $N$ ) einzelner Moleküle enthalten ist, so sehen wir aus Gl (25), daß die kinetische Energie der einzelnen Moleküle eines idealen Gases sowohl von seiner chemischen Natur als seinem Druck und Volumen unabhängig ist und einzig und allein durch seine Temperatur bestimmt wird. Die kinetische Energie der fortschreitenden Moleküllbewegung eines idealen Gases ist also ein geeignetes Maß für seine Temperatur, bzw die Temperatur eines idealen Gases findet durch die Größe der kinetischen Energie der fortschreitenden Moleküllbewegung ihre anschauliche Deutung.

Das Gay-Lussac'sche Gesetz ist aus unseren bisherigen Annahmen leicht abzuleiten. Haben wir 1 Mol eines idealen Gases zunächst in dem Zustand  $p, v_1, T_1$  und bringen wir es in den Zustand  $p, v_2, T_2$ , so gelten nach Gl (23) die Ausdrücke

$$v_1 = \frac{N}{3} \frac{m c_1^2}{p} \quad \text{und} \quad v_2 = \frac{N}{3} \frac{m c_2^2}{p}$$

also auch

$$v_1 v_2 = c_1^2 c_2^2$$

Nach Gl (25) verhalten sich aber  $c_1^2, c_2^2$  wie die zugehörigen absoluten Temperaturen  $T_1, T_2$ , so daß schließlich das Gay-Lussac'sche Gesetz resultiert

$$v_1 v_2 = T_1 T_2$$

Zur Ableitung des Dalton'schen Gesetzes der Additivität der Partialdrücke verfahren wir folgendermaßen. Die Druckformel Gl (23) können wir auch schreiben

$$p = \frac{n}{3} m c^2,$$

wenn wir unter  $n$  die Zahl der einzelnen Moleküle in der Volumeneinheit verstehen. Der Druck der Gasmasse ist von der Temperatur abhängig, weil  $m c^2$  derselben proportional ist, und ferner von der Zahl  $n$  der im Kubikzentimeter enthaltenen Gasmoleküle. Er ist aber nicht von der chemischen Natur der Gasmoleküle, sondern, wie gesagt, nur von ihrer Anzahl pro Kubikzentimeter abhängig. Haben

Wir nun in 1 cem Gasraum ein Gemisch verschiedener idealer Gase, so daß gilt

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots,$$

wo die mit Index versehenen Buchstaben sich auf die einzelnen Gase beziehen, so gilt zunächst nach Gl (23) für den Gesamtdruck  $p$  der Ausdruck

$$p = \frac{n}{3} m c^2 = \frac{n}{3} \tau,$$

wo  $\tau$  eine bei gleicher Temperatur für alle Gase gleiche Größe ist

Setzt man hierin den Ausdruck für  $n$  ein, so wird weiter

$$p = \frac{n}{3} \tau = \frac{n_1}{3} \tau + \frac{n_2}{3} \tau + \frac{n_3}{3} \tau + \dots = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

Jeder der einzelnen Summanden ist nämlich nach Gl (23) als der Partialdruck der einzelnen Gase definiert. Hiermit ist die Additivität der Partialdrücke kinetisch gedeutet.

Wenn wir auch die Gasgesetze nicht streng kinetisch hergeleitet haben, so haben wir doch wenigstens gesehen, daß man sie kinetisch deuten kann und daß man hierbei mit der Erfahrung nicht in Konflikt gerät. Die strengere Herleitung werden wir, wie gesagt, weiter unten (s. 1. Buch) kennen lernen.

## b) Der Satz von der Vermehrung der Entropie (zweiter Hauptsatz der Thermodynamik, Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art)

Wir wenden uns nunmehr einem Satz (oder Prinzip) zu, der, wie der Satz von der Erhaltung der Energie, von der größten Wichtigkeit und Allgemeinheit für das Geschehen im Reiche des Unorganisierten ist. Während jedoch der Satz von der Erhaltung der Energie für die heutige Generation schon sehr leicht verständlich ist, gilt dies für den Satz von der Vermehrung der Entropie durchaus nicht, sein volles Verständnis kann nur durch zahlreiche Anwendungen und langandauernde Beschäftigung mit ihm erreicht werden. Wir werden diesen Satz von der Vermehrung der Entropie im Laufe dieses Werkes zum vollsten Verständnis von mehreren Seiten zu betrachten suchen. Wir können aber schon vorausnehmend im allgemeinen sagen, daß dieser Satz die Richtung des Geschehens in den sich selbst überlassenen<sup>1)</sup> Systemen der un-

<sup>1)</sup> Das heißt in von Eingriffen willensbegabter organisierter Wesen geschützten Systemen.

organisierten Welt festlegt, d. h. mit anderen Worten, daß er eine Einseitigkeit dieses Geschehens ausspricht<sup>1)</sup> Insofern als der Satz von der Vermehrung der Entropie, auf die Wärmeerscheinungen angewendet, die Wärmeenergie und ebenso die strahlende Energie (Wärmestrahlung) als von den übrigen Energiearten in wesentlicher Beziehung verschieden absondert, nennt man ihn auch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Da er endlich, analog dem Satz von der Erhaltung der Energie, aus der Unmöglichkeit eines sog. Perpetuum mobile zweiter Art gefolgt werden kann, führt er auch den Namen des Satzes von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art.

Ein wesentlicher Teil des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ist noch von dem ersten Hauptsatz von dem gemalten, jungen Franzosen Sadi Carnot (1796—1832), einem Sohne des bedeutenden Mitbegründers der technischen Mechanik, Graf Lazare Carnot (S. 60) im Jahre 1824 aufgestellt worden<sup>2)</sup>. S. Carnot fußte noch auf der Vorstellung von der stofflichen Natur der Wärme. Er ersann den nach ihm benannten außerordentlich wichtigen umkehrbaren Kreisprozeß und schuf mit dem Begriff des umkehrbaren Kreisprozesses überhaupt ein allgemein brauchbares, höchst fruchtbares methodisches Hilfsmittel der exakten Naturwissenschaft, von dem wir mannigfache Anwendungen kennen lernen werden. Durch Betrachtung des ökonomischen Koeffizienten seines Kreisprozesses erfaßte er die Idee eines wesentlichen Teiles des zweiten Hauptsatzes. Die ebenfalls, sehr wichtigen graphischen Darstellungsmethoden der Kreisprozesse sind von einem Freunde Carnots, dem französischen Ingenieur E. Clapeyron<sup>3)</sup> (1799—1864) eisonnen worden (1834). Die klare Erfassung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik in seiner allgemeinen Bedeutung und seine exakte, auf dem Boden des ersten Hauptsatzes fußende Formulierung ist das Werk der

---

<sup>1)</sup> Daß auf die ebenfalls vorhandene Einseitigkeit des biologischen Geschehens im Reiche der organisierten Wesen der Satz von der Vermehrung der Entropie nicht angewendet werden kann, leuchtet schon daraus ein, daß der Begriff der Entropie rein physikalisch definiert ist und keinerlei Anwendungsmöglichkeit für ihn im Reich der Organismen zu sehen ist. Daß im Bereich des psychischen Geschehens weder der Satz von der Vermehrung der Entropie, noch der von der Erhaltung der Energie irgendwelche Gültigkeit haben, erhellt daraus, daß die rein physikalisch definierten und rein physikalisch meßbaren Größen der Energie und Entropie für das Bereich des Psychischen überhaupt keine Bedeutung haben.

<sup>2)</sup> S. Carnot, Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwicklung dieser Kraft geeigneten Maschinen (1824). Uebers. u. herausgeg. von W. Ostwald in Ostwalds Klassikern Nr. 37, Leipzig, W. Engelmann 1893.

<sup>3)</sup> E. Clapeyron, J. de l'Ecole polytechn. 18, 170 (1834), Ann. d. Phys. (3), 50, 446 (1843).

beiden großen Physiker R Clausius<sup>1)</sup> (1822—1888) und W Thomson (Lord Kelvin)<sup>2)</sup> (1824—1907), die ihre Untersuchungen etwa gleichzeitig (ca 1850) publizierten. Ein wesentlich neues Licht fiel auf den zweiten Hauptsatz durch die bahnbrechenden Untersuchungen des Wiener Physikers L Boltzmann<sup>3)</sup> (1844—1906), der den engen Zusammenhang zwischen dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und der atomistischen Konstitution der Materie aufdeckte. Die präzise Herausarbeitung der zu dem zweiten Hauptsatz gehörenden Ideenkreise, sowie die fruchtbare Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf viele Erscheinungen der Wärmestrahlung ist endlich M Planck<sup>4)</sup> zu danken<sup>5)</sup>.

### 1. Die Arbeitsleistung eines idealen Gases bei isothermer und reversibler Expansion, der Arbeitsverbrauch bei isothermer und reversibler Kompression.

Wir haben bereits auf S 67 gesehen, daß ein Gas fähig ist, bei seiner Ausdehnung Arbeit zu leisten. Wird sein Druck, wie S 67, durch Erwärmung bei der Ausdehnung konstant gehalten, so ist die mit dem in Fig 11 gezeichneten Zylinder gewinnbare Arbeit im CGS-System, wie wir sahen, gleich dem Produkt aus dem konstanten Druck  $p$  in Dynen auf das Quadratcentimeter und der Volumvergrößerung  $\Delta v$  in Kubikcentimeter. Dies gilt auch dann, wenn das Gas ein beliebig gestaltetes Volumen  $v$  hat und sich in beliebiger Weise um  $\Delta v$  ausdehnt, sofern nur der Druck  $p$  überall gleichmäßig und bei der Ausdehnung konstant auf dem Gasvolumen lastet. Sinkt der Druck bei

<sup>1)</sup> R Clausius, Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen (1850), herausgeg von M Planck in Ostwalds Klassikern Nr 99, 1898, R Clausius, Ann d Phys (2), 70, 878 u 500 (1850), R Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 2 Aufl in 3 Bänden, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn 1876—1891.

<sup>2)</sup> W Thomson (Lord Kelvin), Edinb Trans 20, 261, 289 (1851), Phil Mag (4), 4, 8, 105, 160, 304 (1852).

<sup>3)</sup> L Boltzmann, Wien Ber (II), 76, 873 (1877), L Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Teil I, S 38, L Boltzmann, Wissenschaftliche Abhandlungen, herausgeg von F Hasenöhrl, 3 Bde, Leipzig, J A Barth 1909.

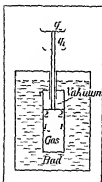
<sup>4)</sup> M Planck, Vorlesungen über Theorie der Wärmestrahlung, 2 Aufl, Leipzig, J A Barth 1918.

<sup>5)</sup> Bezüglich der Geschichte des zweiten Hauptsatzes vgl E Mach, Prinzipien der Wärmelehre, 3 Aufl, S 211—237, 269—301. Als Literatur zum zweiten Hauptsatz sei das klassische Werk von M Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 4 Aufl, Leipzig, Veit u Co 1913, die vorzügliche Darstellung in O D Chwolson's Lehrbuch der Physik Bd III, S 480—529, sowie das sehr schön geschriebene Büchlein von R Blondlot, Introduction à l'étude de la thermodynamique, 2 ed, Paris, Gauthier Villars 1909, genannt.

der Ausdehnung des Gases, indem die Temperatur konstant gehalten wird, so muß man die Infinitesimalrechnung zur Ermittlung der Arbeit anwenden. Wir wollen diesen Fall der isothermen Ausdehnung des Gases noch etwas näher betrachten.

• In Fig. 13 ist ein Zylinder dargestellt, in dem sich 1 Mol eines idealen Gases bei der Temperatur  $T_1$ , dem Druck  $p$  und dem Volumen  $v_1$  befinden möge.

Fig. 13



In dem Zylinder bewegt sich, wie früher, reibungslos und gasdicht ein Stempelkolben, von dessen Masse wir absehen wollen. Die Kolbenstange sei  $A-B$  durch ideale Stopfbuchsen reibungslos und gasdicht durch die Zylinderwandung hindurchgeführt. Damit das Gas sich stets auf konstanter Temperatur befinde, sei der Zylinder in einem großen Wasserbade eingebettet, das gegen die Außenwelt isoliert ist und so groß gedacht wird, daß alle für uns im folgenden in Betracht kommenden Wärmemengen, die aus dem Gas ins Wasserreservoir übergehen, seine Temperatur nicht zu erhöhen vermögen, und alle von ihm auf das Gas übergehenden Wärmemengen seine (des Reservoirs) Temperatur nicht zu erniedrigen umstände sind. Auch durch die Wandungen des Badgefäßes werde die Kolbenstange gasdicht und reibungslos hindurchgeführt. Um den Kolben in der Stellung  $v_1$  (Stellung 1) festzuhalten, legen wir so viele Gewichte  $g_1$  auf die an der Kolbenstange angebrachte Schale, bis der Stempel mit der gleichen Kraft  $p$  pro Quadratcentimeter niedergedrückt wird, als das Gas ihn zu heben sucht.

Wir entlasten nun plötzlich den Stempel, indem wir so viele Gewichte abnehmen, daß er nun mehr mit der Kraft  $g_2$  niedergedrückt wird, die fähig ist, einem Drucke  $p_2$  das Gleichgewicht zu halten, wie er bei der Temperatur  $T$  einem vergrößerten Gasvolumen  $v_2$  entspricht (Stellung 2). Der Stempelkolben wird sich infolge der ungleichen Belastung in Bewegung setzen und das Gas sich unter Druckverminderung ausdehnen. Wenn das Gas sich bis zum Volumen  $v_2$  ausgedehnt hat, der Stempel also Stellung 2 passiert, so hat das Gas erstens die mechanische Arbeit  $p_2 (v_2 - v_1)$  geleistet, indem es den konstanten kleineren Gegendruck  $p_2$  über die Volumvergrößerung  $v_2 - v_1$  überwunden hat und zweitens ist eine kinetische Energie der Gewichte  $g_2$ , sowie der in Bewegung geratenen Gasmassen erzeugt worden. Da wir annehmen, daß infolge der vorzüglichen Wärmeleitung zwischen Wasserbad und Gas die Temperatur des letzteren stets konstant  $T$  bleibt, so haben wir als Quelle der mechanischen Arbeit und kinetischen Energie die von dem

Wir entlasten nun plötzlich den Stempel, indem wir so viele Gewichte abnehmen, daß er nun mehr mit der Kraft  $g_2$  niedergedrückt wird, die fähig ist, einem Drucke  $p_2$  das Gleichgewicht zu halten, wie er bei der Temperatur  $T$  einem vergrößerten Gasvolumen  $v_2$  entspricht (Stellung 2). Der Stempelkolben wird sich infolge der ungleichen Belastung in Bewegung setzen und das Gas sich unter Druckverminderung ausdehnen. Wenn das Gas sich bis zum Volumen  $v_2$  ausgedehnt hat, der Stempel also Stellung 2 passiert, so hat das Gas erstens die mechanische Arbeit  $p_2 (v_2 - v_1)$  geleistet, indem es den konstanten kleineren Gegendruck  $p_2$  über die Volumvergrößerung  $v_2 - v_1$  überwunden hat und zweitens ist eine kinetische Energie der Gewichte  $g_2$ , sowie der in Bewegung geratenen Gasmassen erzeugt worden. Da wir annehmen, daß infolge der vorzüglichen Wärmeleitung zwischen Wasserbad und Gas die Temperatur des letzteren stets konstant  $T$  bleibt, so haben wir als Quelle der mechanischen Arbeit und kinetischen Energie die von dem

Wasserbad auf das Gas übergehende äquivalente Warmemenge anzusehen<sup>1)</sup>

Unter welchen Bedingungen können wir nun bei isothermer Ausdehnung des Gasmoles vom Volumen  $v_1$  auf das Volumen  $v_2$  das Maximum an mechanischer Arbeit gewinnen? Denken wir uns den ganzen geschiedelten Ausdehnungsprozeß in lauter unendlich kleine Abschnitte zerlegt, in denen das Gasmol sich stets um das gleiche  $dv$  ausdehnt, so ist seine Arbeitsleistung während eines solchen Abschnittes  $p_2 dv$ . Das Gas leistet in jedem derartigen Abschnitt eine relativ kleine Arbeit, indem seine Arbeitsfähigkeit nicht voll ausgenützt wird. Es konnte in jedem Abschnitt eine beträchtlich größere Kraft über  $dv$  überwinden, nämlich eine, die seinem Eigendruck in diesem Prozeßabschnitt gleich ist oder genauer gesagt, eine Kraft, die nur um ein Verschwindendes kleiner als dieser Eigendruck ist. Eine größere Kraft kann das Gas nicht überwinden, eine solche würde vielmehr eine Kompression herbeiführen. Arbeitet man nun mit einer in jedem Abschnitt<sup>2)</sup> nur um ein verschwindendes kleineren Gegenkraft als es der jeweilige Gaseigendruck ist, so wird die Arbeitsfähigkeit des Gases voll ausgenutzt, das Gas leistet maximale mechanische Arbeit, indem nur eine verschwindend kleine kinetische Energie der Gewichte und der Gasmasse auftritt. Unter diesen Umständen ist allerdings die Geschwindigkeit, mit der der Prozeß sich abspielt, eine ungeheuer kleine. Der geschilderte Prozeß stellt bei nahezu gleicher Kraft und Gegenkraft nur eine gedankliche Grenzoperation analog der Bildung des Differentialquotienten  $\frac{dy}{dx}$  aus

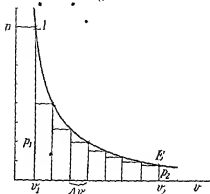
dem Differenzenquotienten  $\frac{\Delta y}{\Delta x}$  vor, wobei die Anschaulichkeit verloren geht, aber praktisch brauchbare Resultate erzielt werden. Da bei dem geschilderten Prozeß im Grenzfall die Kraft des Gases gleich der Gegenkraft ist, kann der Prozeß sowohl im Sinne der Dilatation als Kompression verlaufen, er geht, weil er über lauter Gleichgewichtszustände führen würde, realiter überhaupt nicht vor sich. Solche Prozesse, die über lauter Gleichgewichtszustände führen, bei denen in jeder Phase Kraft gleich Gegenkraft ist und die endlich nur mit unendlich geringer Geschwindigkeit unter Leistung maximaler Arbeit verlaufen, gehören zu der Klasse

<sup>1)</sup> Nach den kinetischen Anschauungen hat man sich natürlich den Arbeitsaustausch zwischen Gas und Außenwelt durch die Zusammenstoße der Gasmoleküle und des Stempelkolbens vermittelt zu denken.

<sup>2)</sup> Zur Ausführung des Prozesses mußte bei jedem  $dv$  das Gewicht  $g$ , um ein Verschwindendes verkleinert werden.

der reversibeln oder umkehrbaren Prozesse<sup>1)</sup>, die sowohl in dem einen als anderen Sinne durchgeführt werden können. Sie sind ideale Extrapolationen wirklich verlaufender Prozesse.

Fig. 14



als konstant anzusehen ist. Die Arbeitsleistung des Gases in einem solchen Abschnitt ist  $p dv$ , die bei der Ausdehnung von  $v_1$  bis  $v_2$  somit.

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

Führen wir für  $p$  die allgemeine Gasgleichung ein ( $p = \frac{RT}{v}$ ), so erhalten wir

$$\begin{aligned} A &= \int_{v_1}^{v_2} p dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT}{v} dv = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \int_{v_1}^{v_2} d \ln v = \\ &= RT \ln \frac{v_2}{v_1} \end{aligned} \quad (26)$$

Die bei der isothermen und reversibeln Ausdehnung von 1 Gas-mol geleistete maximale Arbeit ist also von der Temperatur und dem Verhältnis von End- und Anfangsvolumen, nicht aber von deren absoluten Werten abhängig. Gl. (26) stellt eine Grundformel der physikalischen Chemie vor, sie gilt wegen der eingeführten Gasgleichung nur für ideale Gase. Wollen wir  $A$  in Erg erhalten, so haben wir nach Gl. (10b) für  $R$  den Wert  $0,8316 \cdot 10^8$  zu setzen. Man kann die Größe  $A$  aber auch in Literatmosphären rechnen. Wird nämlich ein Druck von  $p$  Dynen pro Quadratcentimeter über das Volumen von  $v$  Kubikcentimeter überwunden, so ist die Arbeitsgröße  $p v$

<sup>1)</sup> Betreffs einer strengen Definition der reversibeln Prozesse siehe S. 120



in Erg ausgedrückt. Wird der Druck von  $p$  Atmosphären über  $v$  Liter überwunden, so ist die Arbeitsgröße  $p v$  in Literatmosphären ausgedrückt. Da 1 Atm nach S 30 gleich 1014 000 Dynen und 1 l gleich 1000 ccm ist, so ist eine Literatmosphäre gleich  $1,014 \cdot 10^9$  Erg, bzw. nach S 64 gleich  $\frac{1,014 \cdot 10^9}{4,188 \cdot 10^7} = 24,21$  cal. Wollen wir daher die Arbeit  $A$  in Gl (26) in Literatmosphären ausdrücken, so haben wir für  $R$  zu setzen

$$R = \frac{0,8316 \cdot 10^8}{1,014 \cdot 10^9} = 0,0820 \quad (27)$$

Wollen wir dagegen  $A$  in cal ausdrücken, so haben wir für  $R$  nach Gl (16)  $\frac{0,8316 \cdot 10^8}{4,19 \cdot 10^7} = 1,985$  zu setzen.

Wir wollen noch das Besondere hervorheben, daß Gl (26) für den umgekehrten Prozeß der isothermen und reversibeln Kompression des Gasmoles von  $v_2$  auf  $v_1$ , die minimale, d. h. in minimo aufzuwendende Arbeit angibt. Nur wenn in jedem Moment des Prozesses Kraft gleich Gegenkraft ist, der Prozeß unendlich langsam geht, wird man mit der angegebenen Arbeit für die Kompression ausreichen. In Wirklichkeit wird man stets größere Arbeit aufzuwenden haben, da kinetische Energie der Gewichte und der Gasmasse entsteht, von der Reibung, von der wir, wie früher, absehen, gar nicht zu reden.

## 2. Reversibler und irreversibler Carnotscher Kreisprozeß ohne adiabatische Zustandsänderungen.

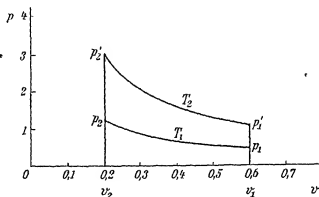
Wir wenden uns nun der Besprechung des von Carnot eisonnenen Kreisprozesses zu, der durch die zu Carnots Zeiten in die Praxis eintretenden Waarmekraftmaschinen nahegelegt wurde. Der Carnotsche Kreisprozeß basiert noch ganz auf dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, wir werden aber von ihm aus zu dem zweiten Hauptsatz hinführengeführt.

Wir denken uns wieder 1 Mol eines idealen Gases in einer Apparatur, wie sie in Fig 13 geschildert ist, bei der Temperatur  $T_1$ , dem Volumen  $v_1$  und dem Druck  $p_1$ . Den großen Wasserbehälter oder allgemeinen Wärmebehälter der Temperatur  $T_1$ , der den Gaszylinder umschließt, wollen wir mit I bezeichnen. Wir führen nun mit dem Gas einen reversibeln Kreisprozeß durch, d. h. wir lassen das Gas eine Reihe von Zustandsänderungen durchmachen, um es schließlich wieder in seinen Anfangszustand zurückzubringen. Alle Zustandsänderungen werden aber so durchgeführt, daß in jedem Moment Kraft gleich Gegenkraft ist, d. h. daß der Prozeß sich reversibel abspielt. Die Zustandsänderungen

veranschaulichen wir uns nach E. Clapeyron, indem wir in ein  $p, v$ -Koordinatensystem für jeden Zustandspunkt des Gases seinen  $p$ - und  $v$ -Wert eintragen (Fig. 15)

Wir komprimieren zunächst das Gas isotherm ( $T_1$ ) und reversibel von dem Volumen  $v_1$  auf das Volumen  $v_2$ , indem wir langs eines Stückes der zur Temperatur  $T_1$  gehörenden gleichseitigen Hyperbel uns bewegen. Sodann bringen wir das Gas auf folgende Art von der Temperatur  $T_1$  auf die höhere Temperatur  $T_2$ . Wir nehmen den Gaszylinder aus dem Wärmebad I und setzen ihn rasch, so daß keine Wärmeverluste oder

Fig. 15



überhaupt Temperaturänderungen des Gases eintreten, bei konstant gehaltenem Volumen  $v_2$  in einen zweiten, ebenfalls sehr großen Wärmebehälter 2 der Temperatur  $T_1 + dT$ . Wir lassen das Gas so lange in Reservoir 1, bis durch Ueberströmen einer sehr kleinen Warmemenge das Gas die Temperatur  $T_1 + dT$  angenommen hat<sup>1)</sup>. Sodann bringen wir den Gaszylinder bei konstantem Volumen  $v_2$  in einen großen Wärmebehälter 2 der Temperatur  $T_1 + 2dT$ , wo das Gas dessen Temperatur annimmt usw. Indem wir den Gaszylinder bei konstant gehaltenem Volumen  $v_2$  der Reihe nach in unendlich viele Wärmebehälter tauchen, deren Temperatur sich um  $dT$  voneinander unterscheidet, erwärmen wir das Gas reversibel von  $T_1$  auf  $T_2$ . Hat man zwei verschieden temperierte sich berührende Körper, so fließt, ohne daß wir etwas dazu tun, bekanntlich Wärme von dem heißeren zu dem kälteren über. Die treibende Kraft dieses Vorganges ist die Temperaturdifferenz proportional. Ist die Temperaturdifferenz Null, so sind beide Körper im Wärmegleichgewicht, ist sie unendlich klein, so ist man dem Gleichgewicht unendlich

<sup>1)</sup> Im folgenden sehen wir stets von der Wärmekapazität des das Gas umhüllenden Zylinders (Masse des Zylinders mal spezifische Wärme) ab, da sich diese Größe aus allen Betrachtungen als unwesentlich heraushebt.

nahe, das Ueberfließen geht nur außerordentlich langsam vor sich, der Vorgang ist reversibel. Bei der Erwärmung bei konstantem Volumen  $v_2$  bewegen wir uns mit dem Gas langs der Geraden  $p_2, p_2'$  in Fig 15, indem der Druck bei konstantem  $v_2$  mit der Temperaturerhöhung nach Gay-Lussac steigt. Bei der Temperatur  $T_2$  lassen wir das Gas sich in einem Wärmebehälter II (Temperatur  $T_2$ ) isotherm und reversibel von  $p_2', v_2$  auf  $p_1', v_1$  ausdehnen, also gerade auf das ursprüngliche Volumen  $v_1$ . Wir bewegen uns dann wieder auf einer zu  $T_2$  gehörenden gleichseitigen Hyperbel (Fig 15). Endlich kühlen wir das Gas durch Berührung mit unendlich vielen, in der Temperatur stets um  $dT$  verschiedenen Wärmebehältern bei konstant gehaltenem Volumen  $v_1$  von  $T_2$  auf  $T_1$  ab, wodurch der Kreisprozeß geschlossen ist, indem wir längs der geraden Linie  $p_1', p_1$  (Fig 15) wieder im Anfangsstadium landen.

Da wir den Prozeß in jedem Moment reversibel geleitet haben, so werden wir das Maximum an Arbeit, das bei ihm zu gewinnen ist, erhalten. Wir werden uns davon durch Betrachtung des reversibel geleiteten Prozesses (s. w. u.) überzeugen und sehen uns jetzt die Energiebilanz des Prozesses etwas näher an.

Tabelle 4

Energiebilanz des reversiblen Carnotschen Kreisprozesses

Temperatur	Betrachtetes System (Gas) Änderung des gesamten Energiegehaltes	Außenwelt		
		Wärmebehälter	Übrige Außenwelt,	
		Bezeichnung	ausgetauschte Wärme	ausgetauschte mechanische Arbeit
$T_1$	0	I	$+ Q_1$	$- A_1$
$T_1 + dT$	$+ C_v dT$	1	$- C_v dT$	0
$T_2 + 2dT$	"	2	"	0
$T_1 + ndT$	"	$n$	"	0
$T_2$	$+ C_v dT$	II	$- C_v dT$	0
$T_2$	0	II	$- Q_2$	$+ A_2$
$T_1 + ndT$	$- C_v dT$	$n$	$+ C_v dT$	0
$T_1 + (n-1)dT$	"	$n-1$	"	0
$T_1 + dT$	"	1	"	0
$T_1$	$- C_v dT$	I	$+ C_v dT$	0
Summe	0	I II	$+ Q_1 + C_v dT$ $- Q_2 - C_v dT$	$A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1 =$ $= R \ln \frac{v_1}{v_2} (T_2 - T_1)$

$$A_1 = Q_1 = R T_1 \ln \frac{v_1}{v_2}, \quad A_2 = Q_2 = R T_2 \ln \frac{v_1}{v_2}$$

In der ersten Kolumne von Tab 4 sind die jeweiligen absoluten Temperaturen des den Kreisprozeß durchmachenden Gases verzeichnet. In der zweiten Kolumne stehen die Aenderungen des Energiegehaltes unseres Gasmoles, in der vierten und fünften Kolumne die Aenderungen des Energiegehaltes der Außenwelt, unter welcher wir alle Körper mit Ausnahme des den Kreisprozeß durchmachenden Gases verstehen. Die Außenwelt gliedert sich für unsere Betrachtungen in die Wärmebehälter, deren Bezeichnungen in der dritten Kolumne stehen, und die übrige Außenwelt. Die durch Buchstaben ausgedrückten Energiegrößen bezeichnen absolute Größen, haben also weder positives noch negatives Vorzeichen. Wir verstehen sie, um die Energiebilanz des Gases, der Wärmebehälter und der übrigen Außenwelt, je von deren Standpunkt, ziehen zu können, mit positivem Vorzeichen, wenn das Gas bzw die Wärmebehälter oder die übrige Außenwelt Energiezuwachs erhalten, dagegen mit negativem, wenn Energieverminderung bei ihnen eintritt.

Bei der Kompression des idealen Gasmoles bei der Temperatur  $T_1$  wird von der Außenwelt die Arbeit  $A_1 = RT_1 \ln \frac{v_1}{v_2}$  an das Gas ab-

gegeben, welche zunächst in demselben als Wärme erscheint, in dem der bewegte Stempel kinetische Energie auf die bewegten Gasmoleküle überträgt. Da wir jedoch die Temperatur des Gasmoles konstant halten, indem wir die erzeugte Wärme in das Reservoir I überfließen lassen, vermehrt sich die Energie des Gases nur um ein verschwindendes,

während der Behälter I die  $A_1$  äquivalente Wärmemenge  $Q_1 = RT_1 \ln \frac{v_1}{v_2}$

erhält. Bei der Erwärmung des Gasmoles von  $T_1$  auf  $T_2$  bei konstant gehaltenem Volumen  $v_2$  findet wegen dieser Konstanthaltung des Volumens kein Arbeitsaustausch mit der Außenwelt statt. Bezeichnen wir die Molekularwärme des Gases bei konstantem Volumen mit  $C_v$ , so gibt jeder der  $n$  Wärmebehälter an das Gas die Wärmemenge  $C_v \cdot dT$  ab und auch der Behälter II von der Temperatur  $T_2$ , in den das Gas zuletzt getaucht wird, tut dies. Bei der isothermen und reversiblen Dilatation des Gasmoles bei der Temperatur  $T_2$  erhält die Außenwelt die Arbeit

$A_2 = RT_2 \ln \frac{v_1}{v_2}$ , während der Wärmebehälter II die äquivalente Wärme-

menge  $Q_2 = RT_2 \ln \frac{v_1}{v_2}$  heugibt. Die Energie des Gasmoles bleibt wäh-

rend der Dilatation konstant. Bei der Abkühlung des Gasmoles von  $T_2$  auf  $T_1$  bei konstantem Volumen  $v_1$  wird wieder keinerlei mechanische Arbeit ausgetauscht, das Gas gibt an jeden der  $n$  Wärmebehälter die Wärmemenge  $C_v \cdot dT$  ab<sup>1)</sup>, und auch der Wärmebehälter I erhält noch

<sup>1)</sup> Der Wert von  $C_v$  ist bei einem idealen Gase von seinem Volumen  $v$  unabhängig.

eine solche. Damit ist der Kreisprozeß vollendet — Ziehen wir nun die Bilanz, so erkennen wir, daß der Energiegehalt des Gases sich überhaupt nicht geändert hat, wie dies nach dem ersten Hauptsatz der Fall sein muß. Der Wärmebehälter I hat die Warmemenge  $Q_1 + C_v dT$  erhalten, der Behälter II dagegen die Warmemenge  $Q_2 + C_v dT$  verloren. Wir können die verschwindend kleinen Warmemengen  $C_v dT$  neben den endlichen Warmemengen  $Q_1$  und  $Q_2$  vernachlässigen. Die übrige Außenwelt hat endlich die Arbeitsmenge

$$A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1 = R \ln \frac{v_1}{v_2} (T_2 - T_1)$$

empfangen.

Das gesamte Resultat des Carnotschen Kreisprozesses können wir auch dahin aussprechen, daß bei der höheren Temperatur  $T_2$  eine Warmemenge  $Q_2$  verschwinden, dagegen bei der tieferen Temperatur  $T_1$  eine kleine Warmemenge  $Q_1$  aufgetreten ist und daß die Differenz der Warmemengen  $Q_2 - Q_1$  in mechanische Arbeit verwandelt wurde. Andere Veränderungen bleiben weder in der Außenwelt noch in dem Gas zurück. Man kann die Verhältnisse auch so darstellen, als ob die Warmemenge  $Q_1$  von der hohen Temperatur  $T_2$  auf die niedere Temperatur  $T_1$  sinkt und dabei gleichzeitig eine bestimmte Arbeitsmenge  $A = A_2 - A_1$  auftritt, die durch den Inhalt der Fläche  $p_1 p_1' p_2 p_2'$  (Fig. 15), graphisch dargestellt wird. Es ist aber stets zu beachten, daß entsprechend dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik bei der Temperatur  $T_2$  noch eine der auftretenden Arbeitsmenge  $A = A_2 - A_1$  äquivalente Warmemenge verschwindet. Der Carnotsche Kreisprozeß führt also in der Außenwelt Energietransformationen herbei, läßt aber das den Kreisprozeß vermittelnde System, das Gas (die periodisch wirkende Maschine), un geändert.

Das Verhältnis zwischen der auftretenden Arbeit  $A = A_2 - A_1$  und der von  $T_2$  auf  $T_1$  sinkenden Warmemenge  $Q_1$  ist durch folgende Proportion gegeben

$$A : Q_1 = R \ln \frac{v_1}{v_2} (T_2 - T_1) : R T_1 \ln \frac{v_1}{v_2}$$

oder

$$A : Q_1 = (T_2 - T_1) : T_1 \quad (28)$$

Wenn also die Warmemenge  $Q_1$  vermöge eines Carnotschen Kreisprozesses von  $T_2$  auf  $T_1$  sinkt, so wird hierbei die Arbeit  $A$ , die aus Proportion (26) berechenbar ist, gewonnen. Den Quotienten zwischen der gewonnenen Arbeit  $A$  und der bei der höheren Temperatur  $T_2$  verschwindenden Warmemenge  $Q_2$  nennt man den ökonomischen Koeffizienten des Carnotschen Kreisprozesses. Er ist gegeben durch die Proportion

$$A : Q_2 = T_2 - T_1 : T_2 \quad (29)$$

Wir können nunmehr leicht sehen, daß, wenn wir dem Carnotschen Kreisprozeß nicht in jeder Phase reversibel oder umkehrbar, sondern zum Teil oder ganz irreversibel, d. h. nicht umkehrbar leiten, wir weniger mechanische Arbeit gewinnen. Wir lassen z. B. den Carnotschen Kreisprozeß im übrigen, wie eben geschildert, vor sich gehen und nehmen nur die Erwärmung bzw. Abkühlung des Gasmoles irreversibel vor. Wir heben das Gasmol nach der Kompression bei der Temperatur  $T_1$  aus dem Wärmebehälter I und senken es direkt in den Wärmebehälter II der Temperatur  $T_2$ . Ebenso kühlen wir das Gasmol sprunghaft ab. Die Energiebilanz des Prozesses ist dann sofort eine ganz andere.

Tabelle 5  
Energiebilanz eines irreversiblen Carnotschen Kreisprozesses

Temperatur	Betrachtetes System (Gas) Änderung des gesamten Energiegehaltes	Außenwelt		
		Wärmebehälter		übrige Außenwelt, ausgetauschte mechanische Arbeit
		Bezeichnung	ausgetauschte Wärme	
$T_1$	0	I	$+Q_1$	$-A_1$
$T_2$	$+C_v(T_2 - T_1)$	II	$-C_v(T_2 - T_1)$	0
$T_2$	0	II	$-Q_2$	$+A_2$
$T_1$	$-C_v(T_2 - T_1)$	I	$+C_v(T_2 - T_1)$	0
Summe	0	I	$+Q_1 + C_v(T_2 - T_1)$	$A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1 =$
		II	$-Q_2 - C_v(T_2 - T_1)$	$= R \ln \frac{v_1}{v_2} (T_2 - T_1)$

In Tab. 5 ist die Bezeichnung die analoge wie in Tab. 4. Bei der Temperatur  $T_1$  wird von der Außenwelt die Arbeit  $A_1$  geleistet, wobei der Behälter I die Warmemenge  $Q_1 = RT_1 \ln \frac{v_1}{v_2}$  empfängt. Bei der Erwärmung des Gasmoles durch Eintauchen in den Behälter II gibt dieser an das Gas die Warmemenge  $C_v(T_2 - T_1)$  ab, bei der Expansion des Gasmoles bei der Temperatur  $T_2$  wird an die Außenwelt die Arbeit  $A_2$  abgegeben und im Behälter II verschwindet die äquivalente Warmemenge  $Q_2 = RT_2 \ln \frac{v_1}{v_2}$ . Bei der Abkühlung auf  $T_1$  gibt das Gasmol die Warmemenge  $C_v(T_2 - T_1)$  an den Behälter I ab. Ziehen wir hier die Bilanz, so hat auch hier am Ende des Kreisprozesses das Gas seine gesamte Energie wieder, der Behälter I hat wieder wie früher die Warmemenge  $Q_1$ , außerdem aber noch eine nicht zu vernachlässigende Warmemenge  $C_v(T_2 - T_1)$  erhalten, aus dem Behälter II ist, wie früher die Warmemenge  $Q_2$ , außerdem aber noch die weitere nicht

zu vernachlässigende Wärmemenge  $C_v(T_2 - T_1)$  verschwunden. Die bei Außenwelt gewonnene Arbeit  $A = A_2 - A_1$  ist die gleiche wie früher.

Wenn wir jetzt das Resultat des Carnotschen Kreisprozesses aussprechen wollen, müssen wir sagen, daß jetzt die größere Wärmemenge  $Q + C_v(T_2 - T_1)$  von  $T_2$  auf  $T_1$  sinken muß, damit die gleiche Arbeitsmenge  $A$ , wie früher, gewonnen wird. Der frühere reversible Carnotsche Kreisprozeß liefert für eine von  $T_2$  auf  $T_1$  sinkende Kalorie mehr Arbeit als der zweite irreversible. Hätten wir die gleiche Wärmemenge wie beim reversiblen Prozeß bei dem reversibel geleiteten von  $T_2$  auf  $T_1$  sinken lassen, so hätten wir mehr Arbeit als  $A = A_2 - A_1$  bekommen, da der reversible Prozeß diese Arbeit  $A$  schon beim Sinken der Wärme  $Q_1 < Q + C_v(T_2 - T_1)$  lieferte. Die Temperaturerhöhung oder -erniedrigung durch Beibehaltung mit unendlich vielen Wärmebehalten ist zur Gewinnung der maximalen Arbeit bei dem Carnotschen Kreisprozeß unbedingt nötig. Nur so können wir die durch das Sinken von Wärme beim Carnotschen Kreisprozeß gebotene Gelegenheit zum Arbeitsgewinn voll ausnutzen.

Daß wir mittels des geschilderten Carnotschen Kreisprozesses Arbeit nur beim Sinken von Wärme gewinnen können, sehen wir, wenn wir diesen Kreisprozeß in reversibler Weise umgekehrt leiten. Wir erhitzen also, von dem Zustandspunkt  $p_1 v_1$  (Fig. 15) ausgehend, das Gas bei konstantem  $v_1$  reversibel von  $T_1$  auf  $T_2$ , komprimieren es isotherm und reversibel bei  $T_2$  von  $v_1$  auf  $v_2$ , kühlen es bei konstantem  $v_2$  reversibel von  $T_2$  auf  $T_1$  ab und dilatieren es endlich bei  $T_1$  isotherm und reversibel von  $v_2$  auf  $v_1$ . Es ist nach dem vorausgegangenen klar, daß das Resultat der Umkehrung des Carnotschen Prozesses das folgende ist. Die Wärmemenge  $Q_1$  ist von der Temperatur  $T_1$  auf die Temperatur  $T_2$  hinaufgeschafft worden, wozu die Arbeit

$$A = R \ln \frac{v_1}{v_2} (T_2 - T_1)$$

notig war. Eine dieser verschwundenen Arbeitsmenge äquivalente Wärmemenge tritt ferner nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik bei  $T_2$  auf, so daß insgesamt bei  $T_2$  die Wärmemenge  $Q_2$  erscheint. Zum Heben von Wärme von einer tieferen zu einer höheren Temperatur vermittels des geschilderten Carnotschen Kreisprozesses ist also Aufwand von Arbeit nötig. Würde man diesen Prozeß irreversibel führen, so hätte man offenbar zu dem Hinaufschaffen der Wärmemenge  $Q_1$  von der niederen Temperatur  $T_1$  auf die höhere Temperatur  $T_2$  eine größere Arbeit als  $A$  nötig. Die aus Gl. (28)

$$A \quad Q_1 = T_2 - T_1 \quad T_1$$

sich ergebende Größe  $A$  stellt also jedenfalls auch die minimale, d. h. in minimo aufzuwendende Arbeit dar, mit der man die Warmemenge  $Q_1$  von der tieferen Temperatur  $T_1$  auf die höhere Temperatur  $T_2$  mittels des geschilderten Kreisprozesses hinaufschaffen kann

Wir sehen also, daß man mit Hilfe des geschilderten reversiblen Kreisprozesses entweder unter Sinken von Wärme Arbeit gewinnen kann oder unter Steigen von Wärme Arbeit aufwenden muß. Eine Verwandlung von Wärme in Arbeit oder umgekehrt, ohne Sinken bzw. Steigen von Wärme findet bei dem geschilderten reversiblen Carnotschen Kreisprozeß nicht statt

### 3. Reversibler Carnotscher Kreisprozeß mit adiabatischen Zustandsänderungen.

Wir wollen jetzt den Carnotschen Kreisprozeß in etwas modifizierter Form betrachten, indem wir bei den Temperaturänderungen des in dem Kreisprozeß wirkenden Gases adiabatische Zustandsänderungen des Gases vornehmen

Wenn wir 1 Mol eines idealen Gases in einem Zylinder mit reibungs- und masselosen Stempelkolben, wie früher, eingeschlossen haben, jetzt aber im Gegensatz annehmen, daß weder die Zylinderwandungen, noch der Stempelkolben die Wärme irgendwie zu leiten vermögen, so können wir mit diesem Apparat, der wieder einen aus der Erfahrung extrapolierten idealen Grenzfall darstellt, Kompressionen oder Dilatationen des Gasmoles vornehmen, ohne daß dabei Wärmemengen durch die Zylinderwandungen nach außen oder nach innen gehen. Solche Zustandsänderungen, deren Gesetzmäßigkeiten von P. S. Laplace und S. D. Poisson (1781—1840) aufgefunden und von R. Clausius exakt abgeleitet wurden, heißen adiabatische<sup>1)</sup>. Werden diese Zustandsänderungen so durchgeführt, daß in jedem Moment Druck und Gegenruck einander gleich sind, so sind die adiabatischen Zustandsänderungen reversibel, sonst irreversibel. Eine irreversible adiabatische Zustandsänderung war z. B. die auf S. 65 bei Fig. 10 geschilderte Ausdehnung eines idealen komprimierten Gases in einen evakuierten Raum, wobei keinerlei Wärmeaustausch mit der Außenwelt stattfindet. Ein Austausch an mechanischer Arbeit oder an einer anderen Energieform ist bei den adiabatischen Prozessen gestattet, nur Wärme oder Wärmestrahlung dürfen nicht aus dem System in die Außenwelt oder umgekehrt übergehen.

Komprimiert man ein ideales Gas reversibel und adiabatisch, so erscheint die in das Gas hineingesteckte Arbeit in demselben als Wärme,

<sup>1)</sup> Vom griechischen *αδιαβάσις*, nicht hindurchgehen



indem die Temperatur des Gases sich erhöht. Läßt man das Gas sich wieder reversibel-adiabatisch ausdehnen, so leistet es Arbeit. Es erniedrigt hierbei seine Temperatur, indem eine der Arbeitsleistung äquivalente Wärmemenge aus dem Gas verschwindet. Man kann so die in das Gas bei der reversibel-adiabatischen Kompression hineingesteckte Arbeit bei der Dilatation wieder erhalten.

Die reversiblen adiabatischen Zustandsänderungen gehorchen bestimmten, aus dem ersten Hauptsatz und der Gasgleichung folgenden Gesetzen, die wir jetzt entwickeln wollen. Es lassen sich die reversibel-adiabatischen Zustandsgleichungen aufstellen, in denen immer je zwei der Zustandsgrößen ( $p$ ,  $v$ ,  $T$ ) miteinander verknüpft sind.

Kompprimieren wir 1 Mol des idealen Gases, das sich unter dem Druck  $p$  befinden soll, reversibel-adiabatisch um  $dv$ , so steigt seine Temperatur um  $dT$ . Hierbei muß nach dem ersten Hauptsatz die geleistete Arbeit gleich der auftretenden Wärme sein. Die geleistete Arbeit ist  $p dv$ , die auftretende Wärme  $C_v dT$ , da diese Wärmemenge zur Erhöhung der Temperatur des Gasmoles um  $dT$  nötig ist. Wir wissen ja (s. S. 65), daß der gesamte Energiegehalt und speziell auch die Wärmeenergie<sup>1)</sup> eines idealen Gasmoles von seinem Druck und Volumen unabhängig ist. Sie ist einzig und allein, wie auch aus unseren kinetischen Vorstellungen folgt, von der Gastemperatur abhängig und durch sie eindeutig festgelegt. Daß nun die Änderung der Wärmeenergie des Gasmoles mit der Temperatur nur durch  $C_v dT$  und nicht etwa durch  $C_p dT$  gegeben ist, folgt aus unseren Ausführungen von S. 67 f. Nur die Wärmemenge  $C_v dT$  bleibt bei Erwärmung des Gasmoles unter konstanten Volumen oder unter konstantem Druck in dem Gase zurück. Durch die Temperaturänderung  $dT$  ist die Wärmeenergieänderung  $C_v dT$  eindeutig gegeben. Wir erhalten also mit vollem Recht als grundlegende Gleichung einer unendlich kleinen, reversiblen adiabatischen Kompression die folgende

$$C_v dT = -p dv, \quad (80)$$

in welcher das Minuszeichen gesetzt werden muß, da einer Temperaturerhöhung eine Volumverminderung entspricht. Bei der reversibel-adiabatischen Kompression können wir für  $p$  den aus der für jeden Moment gültigen Gasgleichung folgenden Wert  $\frac{RT}{v}$  einführen. Wir erhalten so

$$\frac{C_v dT}{T} = -R \frac{dv}{v} \quad \text{bzw.} \quad \frac{C_v}{T} = -R \frac{dv}{v dT}$$

<sup>1)</sup> Die Temperatur des Gases bleibt bei dem Versuch von Fig. 10 ungeändert.

Integrieren wir diese letzte Gleichung nach  $T$ , so erhalten wir weiter

$$C_v \ln T = -R \ln v + \text{Konst}$$

bzw.

$$C_v \ln T + R \ln v = \text{Konst.} \quad (31)$$

Berücksichtigen wir noch Gl (17) und führen wir unter Division der

ganzen Gleichung durch  $C_v$  die Größe  $\kappa = \frac{C_p}{C_v}$  ein, so wird weiter.

$$\ln T + (\kappa - 1) \ln v = \text{Konst} \quad (32)$$

Nennt man die Temperatur und das Volumen zu Anfang der adiabatischen Zustandsänderung  $T_0$  und  $v_0$ , so gilt auch

$$\ln T_0 + (\kappa - 1) \ln v_0 = \text{Konst} \quad (33)$$

und durch Subtraktion von (32) und (33)

$$\ln \frac{T}{T_0} + (\kappa - 1) \ln \frac{v}{v_0} = 0, \quad \ln \frac{T}{T_0} = (\kappa - 1) \ln \frac{v_0}{v}, \quad \frac{T}{T_0} = \left( \frac{v_0}{v} \right)^{\kappa - 1}$$

und endlich

$$T v^{\kappa - 1} = T_0 v_0^{\kappa - 1} = \text{Konst.} \quad (34)$$

Durch die Gl (34) werden die beiden Zustandsgrößen  $T$  und  $v$  für eine reversibel-adiabatische Zustandsänderung miteinander und mit dem Anfangszustand verknüpft. Durch den Anfangszustand ( $v_0$  und  $T_0$ ) ist die Konstante von Gl (34) festgelegt. Diese Konstante ist also nicht etwa wie  $R$  in der Gasgleichung für alle idealen Gasmole in allen Zuständen identisch, sondern sie variiert mit dem Anfangszustand. Hat man sie einmal durch Wahl des Anfangszustandes festgelegt, so verläuft die reversibel-adiabatische Zustandsänderung des Gases vollkommen eindeutig, indem zu jeder Temperatur das durch Gl (34) gegebene Volumen gehört, der jeweilige Gasdruck ist aus der Gasgleichung bei gegebenem  $v$  und  $T$  eindeutig zu entnehmen. Während man also im allgemeinen nach der Gasgleichung bei gegebener Gasmasse zwei Zustandsgrößen wählen kann, worauf die dritte bestimmt ist, kann man bei gegebener Gasmasse und gegebenem Anfangszustand für einen mit diesem reversibel-adiabatisch verknüpften Zustand nur eine Zustandsgröße frei wählen, wodurch die anderen beiden festgelegt sind<sup>1)</sup>.

Setzen wir in Gl (34) statt  $T$  und  $T_0$  die aus der Gasgleichung folgenden Werte  $\frac{pv}{R}$  und  $\frac{p_0 v_0}{R}$  ein, so bekommen wir

$$p v^{\kappa} = p_0 v_0^{\kappa} \quad (35)$$

Setzen wir hierin endlich für  $v$  und  $v_0$  die aus der Gasgleichung folgenden Werte  $\frac{RT}{p}$  bzw.  $\frac{RT_0}{p_0}$  ein, so resultiert die dritte Gleichung

<sup>1)</sup> Übungsbeispiele zur Berechnung adiabatischer Zustandsänderungen von Gasen siehe bei Pictaux, Problems in Physical Chemistry S 67, Nr. 39-41

für die reversibel und adiabatischen Zustandsänderungen des idealen Gases

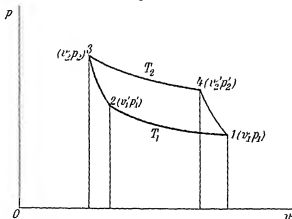
$$T v^{\gamma} = T_0 v_0^{\gamma} = T_0^* p_0^{1-\gamma} \quad (36)$$

Wir wollen nunmehr einen reversiblen Carnotschen Kreisprozeß mit Hilfe von adiabatischen Zustandsänderungen durchführen. Zu diesem Zwecke denken wir uns 1 Mol eines idealen Gases zunächst in einem Zylinder mit Stempelkolben befindlich, wobei die Zylinder- und Stempelmasse die Wärme gut leitet, aber keine Wärmekapazität besitzt. In einem solchen Zylinder nehmen wir die isothermen Zustandsänderungen vor. Für die adiabatischen Zustandsänderungen stecken wir diesen Zylinder in ein entsprechendes adiabatisches Futteral, um während der adiabatischen Prozesse jeden Wärmedurchgang durch die Wände des ersten Zylinders zu verhindern.

Wir veranschaulichen uns wieder den Kreisprozeß graphisch (Fig. 16).

Wir haben zunächst das Gasmol in dem Zustand 1 ( $v_1, p_1, T_1$ ) in dem wärmeleitenden Zylinder und dem Wärmebehälter I. Wir kom-

Fig. 16



primieren es isotherm und reversibel, d. h. wir gehen auf der zu  $T_1$  gehörenden Isotherme (gleichseitigen Hyperbel) bis Zustand 2 ( $v_2', p_2', T_1$ ).

Hierbei wird auf das Gas die Arbeit  $A_1 = \int_{v_1}^{v_2'} p dv = RT_1 \ln \frac{v_2'}{v_1}$  geleistet und erscheint in I die äquivalente Wärmemenge  $Q_1$ . Der Energiegehalt des Gasmoles ändert sich hierbei nicht. Hierauf stecken wir den Zylinder in das adiabatische Futteral und komprimieren das Gasmol reversibel-adiabatisch bis zu Zustand 3 ( $v_3, p_3, T_2$ ). Wir bewegen uns auf der durch 2 gelegten Adiabate unter Temperaturerhöhung. Die adiabatische Linie 2, 3 verläuft steiler als die isotherme Linie 1, 2, da der Druck sich bei ihr sowohl durch Volumenverkleinerung als auch noch

durch Temperaturerhöhung vergrößert. Bei der adiabatischen Kompression wird auf das Gas die Arbeit  $A_{T_1-T_2} = \int_{v_2}^{v_1'} p dv$  geleistet, wobei die Wärmeenergie des Gasmolekuls um den äquivalenten Betrag steigt. In Zustand 3 streifen wir das adiabatische Futteral von dem Gaszylinder ab, senken diesen in den Wärmebehälter II und dilatieren das Gasmol isotherm ( $T_2$ ) und reversibel bis zu dem Zustand 4 ( $v_2', p_2', T_2$ ), welcher dem Schnittpunkt zwischen der Isotherme und der durch Punkt 1 gehenden Adiabate entspricht. Bei der Dilatation leistet das Gasmol die Arbeit  $A_2 = \int_{v_2}^{v_2'} p dv = RT_2 \ln \frac{v_2'}{v_2}$ , wofür, ohne Energieänderung des Gases, die äquivalente Wärmemenge aus Behälter II verschwindet. Endlich schieben wir das adiabatische Futteral wieder über und dilatieren das Gasmol reversibel-adiabatisch unter Temperaturerniedrigung so lange, bis wir wieder in dem Anfangszustand 1 landen. Die Energiebilanz des Kreisprozesses ist wieder in Tab. 6 aufgestellt.

Tabelle 6

Energiebilanz des reversiblen Carnotschen Kreisprozesses mit adiabatischen Zustandsänderungen

Temperatur	Betrachtetes System (Gas), Änderung der gesamten Energie	Außenwelt		
		Wärmebehälter Bezeichnung	ausgetauschte Wärme	übrige Außenwelt, ausgetauschte mechanische Arbeit
$T_1$	0	I	$+Q_1$	$-A_1 = -\int_{v_1'}^{v_1} p dv$
von $T_1$ auf $T_2$	$+Q_{T_1-T_2} = \int_{v_1}^{v_1'} p dv$	—	—	$-A_{T_1-T_2} = -\int_{v_2}^{v_1'} p dv$
$T_2$	0	II	$-Q_2$	$+A_2 = \int_{v_2}^{v_2'} p dv$
von $T_2$ auf $T_1$	$-Q_{T_2-T_1} = -\int_{v_2'}^{v_2} p dv$	—	—	$+A_{T_2-T_1} = \int_{v_2}^{v_1} p dv$
Summe	0	I II	$+Q_1$ $-Q_2$	$A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1 = \int_{v_2}^{v_2'} p dv - \int_{v_1'}^{v_1} p dv$

In Tab. 6 bedeuten die Buchstaben wieder absolute Größen, die noch ohne Vorzeichen zu denken sind.

Bevor wir die Bilanz des Prozesses betrachten, sehen wir uns die einzelnen Arbeitsgrößen noch näher an. Es läßt sich leicht zeigen, daß die Arbeitsgrößen der beiden adiabatischen Prozeßteile und dementsprechend auch die ihnen äquivalenten Wärmegrößen untereinander gleich sind. Unter Berücksichtigung von Gl. (30) erhält man nämlich

$$A_{T_1 - T_2} = \int_{v_2}^{v_1'} p dv = - \int_{T_2}^{T_1'} C_v dT = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

und

$$A_{T_2 - T_1} = \int_{v_1'}^{v_2} p dv = - \int_{T_1'}^{T_2} C_v dT = \int_{T_2}^{T_1} C_v dT$$

Aus der Gleichheit der Größen  $A_{T_1 - T_2}$ ,  $A_{T_2 - T_1}$ ,  $Q_{T_1 - T_2}$  und  $Q_{T_2 - T_1}$  folgt, daß das Gasmol am Schluß des Kreisprozesses dem ersten Hauptsatz entsprechend keine Änderung seines Energiegehaltes aufweist. Für die insgesamt durch den Kreisprozeß gewonnene Arbeit

$$A_2 - A_1 = \int_{v_1}^{v_1'} p dv - \int_{v_1'}^{v_2} p dv = R T_2 \ln \frac{v_2}{v_1'} - R T_1 \ln \frac{v_1}{v_1'}$$

erhalten wir unter Berücksichtigung der für die Kurven 2, 3 bzw. 1, 4 geltenden adiabatischen Gleichungen (34)

$$T_1 v_1'^{\kappa-1} = T_2 v_2^{\kappa-1}, \quad T_1 v_1^{\kappa-1} = T_2 v_2' \kappa-1$$

bzw. der durch Division aus ihnen folgenden

$$\frac{T_2 v_2'^{\kappa-1}}{T_2 v_2^{\kappa-1}} = \frac{T_1 v_1^{\kappa-1}}{T_1 v_1'^{\kappa-1}}, \quad \frac{v_2'}{v_2} = \frac{v_1}{v_1'}$$

den Ausdruck

$$A_2 - A_1 = R \ln \frac{v_1}{v_1'} (T_2 - T_1)$$

Das Resultat des ganzen Kreisprozesses können wir folgendermaßen aussprechen. Die gesamte Energie des Gases ist unverändert geblieben. Eine Arbeitsmenge  $A_2 - A_1 = Q_2 - Q_1$  ist von der Außenwelt empfangen worden. Diese Arbeitsmenge ist deswegen positiv, weil  $v_1 > v_1'$  ist<sup>1)</sup>. Die Wärmemenge  $Q_1$  ist von  $T_2$  auf  $T_1$  gesunken. Außerdem verschwindet noch eine der Größe  $A_2 - A_1$  äquivalente Wärmemenge  $Q_2 - Q_1$  bei der Temperatur  $T_2$ . Das Verhältnis zwischen gewonnener Arbeit und sinkender Wärme bekommen wir leicht, wenn wir bedenken, daß die Gleichungen gelten

<sup>1)</sup> Deshalb ist auch  $Q_2 > Q_1$ .

$$Q_1 = A_1 = R T_1 \ln \frac{v_1}{v_1'} \quad \text{und} \quad A = A_2 - A_1 = R T_1 \ln \frac{v_1}{v_1'} (T_2 - T_1)$$

Wir erhalten dann die Proportion

$$Q_1 = R T_1 \ln \frac{v_1}{v_1'} (T_2 - T_1) = R T_1 \ln \frac{v_1}{v_1'} = (T_2 - T_1) T_1 \quad (28a)$$

Durch Vergleich der Ausdrücke (28) und (28a) sehen wir, daß wir sowohl bei dem mit unendlich vielen Wärmebehältern arbeitenden reversiblen Carnotschen Kreisprozeß als bei dem mit adiabatischen Zustandsänderungen arbeitenden reversiblen Kreisprozeß für die von  $T_2$  auf  $T_1$  sinkende Kalorie genau die gleiche Arbeitsmenge gewinnen

#### 4. Einführung des zweiten Hauptsatzes.

In unseren bisherigen Ausführungen haben wir den Boden des ersten Hauptsatzes noch nicht verlassen. Dies geschieht erst, wenn wir, vom Boden der Erfahrung ausgehend, der Intuition<sup>1)</sup> folgen und behaupten, daß es unmöglich ist, irgend eine Vorrichtung<sup>2)</sup> zu konstruieren, mit der man einen Kreisprozeß durchführen kann, bei dem für eine von der höheren Temperatur  $T_2$  auf die niedrigere Temperatur  $T_1$  sinkende Kalorie mehr Wärme in mechanische Arbeit verwandelt werden kann, als bei den bisher betrachteten Carnotschen Kreisprozessen. Hierbei wird vorausgesetzt, daß ebenso, wie bei den bisher geschilderten Kreisprozessen, auch bei den jetzt gemeinten als ihr Resultat einzig und allein die Verwandlung von Wärme in mechanische Arbeit und das Sinken von Wärme von höherer Temperatur auf niedrigere hinterbleiben soll.

Wir können diese unsere Behauptung aus einem allgemeinen Satz ableiten, den wir vorläufig, bevor wir tiefer in den zweiten Hauptsatz eindringen, als seinen Kernpunkt hinstellen wollen. Dieser allgemeine Satz operiert mit dem von W. Ostwald geprägten Begriff des Perpetuum mobile zweiter Art. Wir können mit Hilfe dieses

<sup>1)</sup> Ebenso ist es intuitiv, wenn Kopernikus die Dichtung der Erde um die Sonne erkennt, da aus der direkten Beobachtung nur die scheinbare Rotation der Sonne um die Erde folgt. Nachträglich lassen sich dann stützende Experimente für die intuitiv gefaßte Erkenntnis beibringen. Die Intuition, auf der die Axiome aller Wissenschaften beruhen, scheint zu beweisen, daß der Mensch ein direktes Wahrnehmungsvermögen für die Wahrheit besitzt.

<sup>2)</sup> Mit Rücksicht auf spätere Erkenntnisse erwähnen wir schon hier, daß es genauer statt „eine Vorrichtung“ heißen mußte, „eine Vorrichtung, die nicht etwa mit wesentlichen Apparatteilen von nur molekularen Dimensionen arbeitet.“

Begriffs den vorläufigen Kern des zweiten Hauptsatzes folgendermaßen aussprechen. Es läßt sich kein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren<sup>1)</sup>. Unter einem Perpetuum mobile zweiter Art ist eine periodisch wirkende Maschine zu verstehen, die nichts anderes leistet, als Aufnahme von Wärme aus einem Reservoir einer beliebigen Temperatur  $T$  und Verwandlung derselben in mechanische Arbeit.

Zur Erläuterung des Genannten sei folgendes hinzugefügt. Durch die Erklärung der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art wird behauptet, daß, wenn eine reversibel oder irreversibel, isotherm oder mit variabler Temperatur, aber jedenfalls periodisch arbeitende Maschine in ihren Anfangszustand zurückkehrt, und wenn während einer Tour der Maschine eine aus einem Reservoir beliebiger Temperatur  $T$  entnommene Wärmemenge in mechanische Arbeit verwandelt wurde, dabei unbedingt noch andere Änderungen in der Außenwelt stattgefunden haben müssen als das Verschwinden der Wärme von der Temperatur  $T$  und das Auftreten von mechanischer Arbeit (z. B. Spannen elastischer Federn). Es wird behauptet, daß außerdem noch eine andere Wärmemenge von höherer Temperatur auf niedrigere gesunken sein muß (was einer Verminderung von Möglichkeit zur Gewinnung mechanischer Arbeit gleichkommt), oder daß ein Gas von kleinerem Volumen sich auf ein größeres ausgedehnt hat (was ebenfalls eine Verminderung der möglichen Arbeitsgewinnung darstellt) oder daß noch irgend ein anderer deraartiger Prozeß stattgefunden hat.

Nach W. Ostwald ist das Perpetuum mobile zweiter Art scharf zu unterscheiden von dem Perpetuum mobile erster Art. Während nämlich das zuletzt genannte mit dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik in Widerspruch gerät, indem es fortwährend Arbeit aus nichts schaffen oder in nichts zerstören soll, würde das Perpetuum mobile zweiter Art durchaus mit dem ersten Hauptsatz vereinbar sein. Eine periodisch wirkende Maschine, welche andauernd Wärme der beliebigen Temperatur  $T$  in mechanische Arbeit verwandelt, ohne sonstige Änderungen in der Außenwelt zu bedingen, ist mit dem Satz von der Erhaltung der Energie durchaus vertraglich. Nach einem von W. Ostwald häufig angeführten Beispiel wäre es nach dem ersten Hauptsatz ohne weiteres möglich, ein Schiff von Europa nach Amerika ohne Kohlen zu treiben,

<sup>1)</sup> Ueber die Konstruierbarkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art durch Rückgang auf molekulare Dimensionen oder durch Benutzung des absoluten Nullpunktes siehe das I. Buch und S. 107. Das Vorhandensein solcher Ausnahmefälle zeigt, daß mit obigen Auseinandersetzungen der Kernpunkt des zweiten Hauptsatzes nicht völlig getroffen wird. Genaueres weiter unten I. Buch.

indem man bloß etwas von der ungeheuren Warmemenge des Ozeans mittels einer periodisch arbeitenden Maschine in mechanische Arbeit zu verwandeln brauchte. Nach dem zweiten Hauptsatz ist aber auch ein solches Perpetuum mobile zweiter Art unmöglich.

Wir heben noch als genaues zu beachten hervor, daß entsprechend dem zweiten Hauptsatz nach Vollendung einer Tour der periodisch arbeitenden Maschine ohne sonstige zurückbleibende Änderungen in der Außenwelt keine Wärme in Arbeit verwandelt sein kann, daß aber bei zurückbleibenden Änderungen in der Außenwelt nur bei reversibel arbeitenden thermischen Maschinen (s. w. u.) Wärme in Arbeit verwandelt sein muß, bei irreversibel arbeitenden Maschinen aber dies nicht notwendig ist.

Aus der vorläufig als Kern des zweiten Hauptsatzes hingestellten Behauptung der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art läßt sich nun leicht die eingangs dieses Abschnittes behauptete Unmöglichkeit der Konstruktion einer periodischen Maschine folgern, die für die von  $T_2$  auf  $T_1$  sinkende Wärmeinheit ohne sonstige Änderungen in der Außenwelt mehr Wärme in mechanische Arbeit verwandelt als der reversible Carnotsche Kreisprozeß. Wir wollen zunächst annehmen, daß wir eine solche Maschine II, die mehr Arbeit als der reversible Carnotsche Kreisprozeß (Maschine I) leistete, zur Verfügung hätten. Wir können dann beide Maschinen zwischen zwei Wärmebehältern II und I der Temperatur  $T_2$  und  $T_1$  spielen lassen. Wir lassen durch eine Tour der Maschine II die Warmemenge  $Q_1$  von  $T_2$  auf  $T_1$  sinken (in Behälter I eintreten) und gewinnen dabei die Arbeit  $A_{II}$ . Hierbei verschwindet die Warmemenge  $Q_2' = A_{II} + Q_1$  aus Behälter II. Sodann können wir mit Maschine I den reversiblen Carnotschen Kreisprozeß so durchlaufen, daß die Warmemenge  $Q_1$  von der Temperatur  $T_1$  auf die Temperatur  $T_2$  mittels der Arbeit  $A_I < A_{II}$  hinaufgeschafft wird, d. h. aus Behälter I verschwindet, wobei eine Warmemenge  $Q_2 = A_I + Q_1$  in Behälter II auftritt.

Man übersieht die Energieänderungen am besten mit Hilfe einer Tabelle

Tabelle 7  
Kreisprozeß I (Carnot)

Betrachtetes System (Gas) Änderung des Energiegehaltes	Außenwelt		
	Wärmebehälter	übrige Außenwelt,	
	Bezeichnung	ausgetauschte Wärme	ausgetauschte mechanische Arbeit
0	I	$- Q_1$	
	II	$+ Q_2$	$- A_I = Q_1 - Q_2$



## Kreisprozeß II

Betrachtetes System Aenderung des Energie gehaltes	Außenwelt		
	Wärmebehalter		übrige Außenwelt, ausgetauschte mechanische Arbeit
	Bezeichnung	ausgetauschte Wärme	
0	I	$+ Q_1$	$+ A_{II} = Q_2' - Q_1$
	II	$- Q_2'$	

Das Resultat beider Kreisprozesse ist das, daß die betrachteten Maschinen und der Wärmebehalter I (Temperatur  $T_1$ ) unverändert sind, daß ferner die Außenwelt die Arbeit

$$A = A_{II} - A_I = Q_2' - Q_1 + Q_1 - Q_2 = Q_2' - Q_2 \quad ,$$

erhalten hat und daß eine äquivalente Warmemenge  $Q_2' - Q_2$  aus dem Wärmebehalter II (Temperatur  $T_2$ ) verschwunden ist. Andere Aenderungen in der Außenwelt sind nicht eingetreten. Wiederholt man den kombinierten Prozeß mit den beiden Maschinen genügend oft, so kann man offenbar beliebige Warmemengen des Reservoirs II (Temperatur  $T_2$ ) ohne sonstige Aenderungen in der Außenwelt in mechanische Arbeit verwandeln. Man hatte so das Perpetuum mobile zweiten Art. Nimmt man dessen Unmöglichkeit an, so folgt aus ihr die Unmöglichkeit einer Maschine der geschilderten Art, die mehr Arbeit als der reversible Carnotsche Kreisprozeß liefern kann. Aus der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiten Art folgt aber auch die Unmöglichkeit, eine periodisch und reversibel arbeitende Maschine zu konstruieren, die für die von  $T_2$  auf  $T_1$  sinkende Kalorie weniger Arbeit liefert als der reversible Carnotsche Kreisprozeß, wenn die Maschine, wie vorausgesetzt, außer dem Sinken der Wärme und der Verwandlung von Wärme in Arbeit keine Aenderungen in der Außenwelt hinterläßt. Man sieht das leicht ein, wenn man bedenkt, daß man mit einer solchen reversiblen Maschine auch weniger Arbeit zum Hinaufschaffen der Kalorie von  $T_1$  auf  $T_2$  nötig hätte als beim Carnotschen Kreisprozeß. Man könnte dann die Kalorie mit Hilfe des reversiblen Carnotschen Kreisprozesses von  $T_2$  auf  $T_1$  sinken lassen und mit der in Rede stehenden Maschine hinaufschaffen, um durch beliebige Wiederholung dieses Prozesses beliebig große Warmemengen der Temperatur  $T_2$  ohne sonstige Aenderungen in der Außenwelt in mechanische Arbeit zu verwandeln und so das Perpetuum mobile zweiten Art zu verwirklichen.

Wir sehen also, daß die pro Waarmeeinheit, die von einer beliebigen Temperatur  $T_2$  auf eine beliebige andere Temperatur  $T_1$  sinkt, gewinnbare Arbeitsmenge für samt-

liche reversibel arbeitenden Maschinen nach dem zweiten Hauptsatz die gleiche ist. Sie ist also von der Natur der Maschine<sup>1)</sup> unabhängig und nur durch die Eigenschaften der Wärmeenergie selbst bedingt. Bei periodisch, aber irreversibel arbeitenden Maschinen kann die pro sinkender Wärmeeinheit gewonnene Arbeit natürlich beliebig kleiner sein.

Wir sehen hier zum ersten Male, daß zwischen der Wärmeenergie [und ebenso der strahlenden Energie (Wärmestrahlung, s' 2 Buch)] einerseits und den übrigen Energiearten andererseits ein fundamentaler Unterschied besteht. Die zweite Klasse der Energiearten kann man durchaus ineinander verwandeln, ohne daß andere Änderungen als eben diese Energieumformationen in der Welt zurückbleiben<sup>2)</sup>. Würde man z. B. durch eine einmalige Umdrehung des masselosen gedachten Ankers einer kleinen mit einer elastischen Feder getriebenen Dynamomaschine einen Kondensator etwas elektrisch aufladen, so würde bei diesem Vorgang sich nur die Feder etwas entspannen (mechanische Energie verschwinden) und ein elektrisches Kondensatorfeld (elektrische Energie) entstehen. Andere Veränderungen treten nicht auf<sup>3)</sup>. Ganz anders ist dies bei der Verwandlung von Wärme (oder Wärmestrahlung) in die Energiearten der anderen Klasse. Entweder muß bei dieser Verwandlung noch eine zweite Wärmemenge von höherer Temperatur auf tiefere sinken oder noch eine andere Veränderung hinterbleiben. Läßt man z. B. ein ideales Gasmol sich isotherm und reversibel von  $v_1$  auf  $v_2$  ausdehnen, so verwandelt sich die Wärmemenge  $RT \ln \frac{v_2}{v_1}$  aus dem umgebenden Behälter quantitativ in mechanische Arbeit. Gleichzeitig bleibt aber als wichtige Veränderung noch die Entspannung des Gases zurück. Bei Rückgangsmachen dieser Veränderung vermittelt isothermer und reversibler Kompression wurde auch die Verwandlung der Wärme in Arbeit quantitativ rückgängig gemacht werden müssen.

Der erste Hauptsatz betont also die energetische Natur der Wärme, der zweite ihre nur bedingungsweise Verwandlung in andere Energiearten<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Auch von der Gültigkeit der Gasgesetze.

<sup>2)</sup> Die bei den außerkalorischen Energieumformationen auftretenden Energieverluste durch Reibung, Ohmscher Widerstand usw. lassen sich beliebig verkleinern und daher als unwesentlich für die Energieumformation nachweisen.

<sup>3)</sup> Übungsbeispiele zur Berechnung des Wirkungsgrades von Wärmemaschinen siehe bei Fricke, Problems in Physical chemistry S. 64, Nr. 34–38.

## 5. Die absolute thermodynamische Temperaturskala. Der absolute Nullpunkt der Temperatur

Wie wir gesehen haben, behauptet der zweite Hauptsatz, daß, wenn die Warmeeinheit von einer beliebigen, irgendwie gemessenen hohen Temperatur auf eine beliebige irgendwie gemessene niedrigere Temperatur sinkt, maximal nur eine ganz bestimmte andere Warmemenge in Arbeit verwandelt werden kann, wobei die Natur der Energieumwandlungsvorrichtung gleichgültig ist. Diese Aussage des zweiten Hauptsatzes kann nach W. Thomson<sup>1)</sup> (Lord Kelvin) als Basis zur Aufstellung einer von jeder eigenartigen Thermometersubstanz unabhängigen Temperaturskala, der sog. absoluten thermodynamischen Skala verwendet werden. Schreibt man nämlich dem Eispunkt in der thermodynamischen Skala zunächst einen willkürlichen Wert zu, für welchen wir das Symbol  $T_0'$  schreiben wollen, so kann man irgend eine beliebige zweite Temperatur  $T'$  (z. B. den Goldschmelzpunkt) in der thermodynamischen Skala definieren durch die Proportion<sup>2)</sup>

$$Q' : Q_0 = T' : T_0' \quad \text{bzw.} \quad T' = \frac{Q' T_0'}{Q_0} \quad (37)$$

In dieser Proportion ist  $T'$  das Symbol für die zweite Temperatur, deren numerischer Wert in der thermodynamischen Skala festgelegt werden soll.  $Q'$  und  $Q_0$  seien zwei Warmemengen, die bei irgend einem reversiblen Kreisprozeß auftreten, welcher zwischen den beiden Temperaturen  $T'$  und  $T_0'$  spielt. Man braucht also bloß das Verhältnis zweier solcher Warmemengen zu messen und den numerischen Wert von  $T_0'$  festzulegen, um eine von der Natur jeder Thermometersubstanz unabhängige Temperaturskala zu erhalten.

Wenn wir für  $T_0'$  den Wert 273,09 annehmen, so stimmt diese thermodynamische Skala mit unserer früher definierten gasthermometrischen Skala (S. 39) überein. Dies ist sehr leicht einzusehen. Haben wir ein Gasthermometer zur Verfügung, in dem sich ein ideales Gas befindet, so können wir zunächst mit diesem den numerischen Wert der zweiten Temperatur  $T$ , deren Symbol wir zum Unterschied von der thermodynamischen Skala keinen Strich beisetzen, in der gasthermometrischen Skala bestimmen. Ist nämlich der Druck des in der Thermometerkugel eingeschlossenen idealen Gases beim Eispunkt ( $T_0'$ ) gleich  $p_0$ ,

<sup>1)</sup> W. Thomson, *Edinb. Trans.* **16**, 541 (1849), **21**, 123 (1854), *Phil. Mag.* **33**, 318 (1848), *Ann. chim. phys.* (3), **35**, 376 (1852).

<sup>2)</sup> Sie ist die bei dem Carnotschen Kreisprozeß gewonnenen Gl. (23) u. (29)  $Q_2 : Q_1 = T_2 : T_1$  nachgebildet, wo  $T_2$  und  $T_1$  Temperaturen der Gasthermometerskala bezeichnen.

benn Goldschmelzpunkt aber  $p$ , so folgt der numerische Wert der letzteren Temperatur in der gasthermometrischen Skala aus der Gleichung

$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0}$  zu  $T = \frac{p}{p_0} T_0$ . Führen wir nun mit einem idealen Gas einen reversiblen Carnotschen Kreisprozeß zwischen den Temperaturen  $T$  und  $T_0$  durch, so muß nach den Überlegungen von S 91 für diesen mit dem idealen Gas durchgeführten Kreisprozeß die Gleichung gelten

$$Q - Q_0 = T - T_0, \quad (38)$$

wo wir die Größe  $Q_0$  ebenso groß als in der Proportion (Gl 37) wählen können. Da nun nach dem zweiten Hauptsatz bei gewählter Größe von  $Q_0$  die Wärmemenge  $Q$  bei einem reversiblen Kreisprozeß zwischen zwei gegebenen Temperaturen (Eis- und Goldschmelzpunkt) von der Natur der den Kreisprozeß vollziehenden Vorrichtungen unabhängig sein muß, sind die Größen  $Q$  und  $Q'$  (Gl 38 und 37) gleich. Nehmen wir nun noch die numerischen Werte des Eispunktes in beiden Skalen  $T_0$  und  $T_0'$  übereinstimmend zu 273,09 an, so sind auch die Größen  $T$  und  $T'$  einander gleich. Es fallen dann die gasthermometrische und die thermodynamische Temperaturskala zusammen.

Wir sehen daher auch gleichzeitig, daß eine Reduktion der Thermometerangaben eines mit einem nicht völlig idealen Gase gefüllten Gasthermometers auf den idealen Gaszustand gleichbedeutend mit einer Reduktion dieser Thermometerangaben auf die eben definierte thermodynamische Temperaturskala ist. Wie man diese Reduktion durchführt, werden wir später (s 1 Buch) kennen lernen. Die Bestimmung von Temperaturen mit Hilfe von reversiblen Kreisprozessen nach der thermodynamischen Temperaturskala bietet also gewissermaßen einen Ersatz für ein ideales Gasthermometer, z B bei solchen tiefen Temperaturen, wo die Gase sich verflüssigen. Die thermodynamische Temperaturbestimmungsmethode verlangt für Temperaturmessungen gewissermaßen die Existenzfähigkeit eines idealen Gases bis zum absoluten Nullpunkt hinab. Wir wollen gleich hier betonen<sup>1)</sup>, daß die nach der gasthermometrischen oder der thermodynamischen Temperaturskala festgelegten numerischen Werte der Temperaturen nicht bloß willkürlich festgelegte Zeichen zur Reproduktion und Erkennung von Temperaturen sind, sondern daß sie so gewählt sind, daß sie der der Temperatur entsprechenden physikalischen Größe, nämlich der kinetischen<sup>2)</sup> Energie der fortschreitenden Molekülbewegung eines idealen (Gl 25) und, wie wir später

<sup>1)</sup> Siehe dagegen E Mach, Prinzipien der Wärmelehre, 2. Aufl., Kritik des Temperaturbegriffs S 39—58, Leipzig, J A Barth 1900

<sup>2)</sup> Genauer der mittleren kinetischen (s w u)

(s. 1. Buch) sehen werden, auch eines nicht idealen Gases proportional ist. Da wir die kinetische Energie der fortschreitenden Molekularbewegung eines Gases nicht direkt messen können, sind wir auf die gasdynamometrischen bzw. thermodynamischen Temperaturangaben angewiesen.

Man kann auf Grund des zweiten Hauptsatzes nach Lord Kelvin auch thermodynamische Temperaturskalen konstruieren, die mit der gasdynamometrischen Skala nicht zusammenfallen, jedoch ebenfalls von der Thermometersubstanz unabhängig sind<sup>1)</sup>.

Vom Standpunkt des zweiten Hauptsatzes können wir auch den absoluten Nullpunkt von einer neuen Seite beleuchten. Aus der für den reversiblen Carnotschen Kreisprozeß gültigen Gleichung

$$Q_2/Q_1 = T_2/T_1,$$

in der  $T_2 > T_1$  und  $Q_2$  die bei  $T_2$  verschwindende,  $Q_1$  die bei  $T_1$  auftretende Wärmemenge ist, können wir folgendes entnehmen. Je tiefer die Temperatur  $T_1$  ist, um so kleiner muß nach der voraussetzenden Proportion bei gegebenem  $Q_2$  und  $T_2$  auch die Wärmemenge  $Q_1$  sein, um so größer ist die in Arbeit verwandelte Wärmemenge  $Q_2 - Q_1$ . Der ökonomische Koeffizient des Kreisprozesses  $\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$  wird um so günstiger. Laßt man nun  $T_1$  sich beliebig dem Werte Null nähern, so nähert sich bei festgelegtem  $Q_2$  und  $T_2$  auch  $Q_1$  immer mehr der Null. Beim Uebergang zur Grenze ( $T_1 = 0$ ) ergibt sich als einziges Resultat des Carnotschen Kreisprozesses die quantitative Ver wandlung der Wärmemenge  $Q_2$  in mechanische Arbeit, ohne daß eine zweite Wärmemenge  $Q_1$  von  $T_2$  auf den absoluten Nullpunkt herabgesunken wäre<sup>2)</sup>. Der absolute Nullpunkt ist also vom Standpunkt des zweiten Hauptsatzes dadurch ausgezeichnet und definiert, daß der ökonomische Koeffizient eines Carnotschen Kreisprozesses zwischen einer beliebigen Temperatur  $T$  und dem absoluten Nullpunkt nach der Gleichung

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1$$

gleich der Einheit, also der denkbar günstigste ist. Durch Arbeitenlassen eines reversiblen Carnotschen Kreisprozesses zwischen einer beliebigen Temperatur  $T$  und dem absoluten Nullpunkt würde ein Per-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu z. B. O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik Bd. III, S. 501 f. oder O. Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik S. 117, Berlin, 1. Springer 1912.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. E. Riecke, Lehrbuch der Physik 2. Aufl., Bd. II, S. 546, Leipzig, Veit & Co. 1902, Müller, Pouillet, Pfundler, Lehrbuch der Physik, 10. Aufl., Bd. III, S. 667.

petuum mobile zweiter Art verwirklichtbar sein<sup>1)</sup> Ein drittes, von W. Neunst (1906) aufgestelltes Prinzip der Thermodynamik, das wir bald kennen lernen werden, spricht aber die Unmöglichkeit der Erreichung des absoluten Nullpunktes durch endliche physikalische oder chemische Prozesse aus, so daß auch diese Verwirklichung des Perpetuum mobile zweiter Art undurchführbar erscheint

Wir wollen bei dieser Gelegenheit noch nachtragen, daß vom kinetischen Standpunkt der absolute Nullpunkt entsprechend Gl. (25) eine besonders einfache und anschauliche Deutung gewinnt. Er erscheint als diejenige Temperatur, bei welcher die kinetische Energie der fortschreitenden Molekülbewegung eines idealen Gases gleich Null wird. Wir werden später sehen, daß vom kinetischen Standpunkt sich feiner zeigen läßt, daß beim absoluten Nullpunkt die kinetische Energie der Molekül- und Atombewegungen auch der nicht idealen Gase sowie der flüssigen und festen Stoffe gleich Null werden<sup>2)</sup>.

## 6. Zusammenfassung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik für einen beliebigen physikalischen oder chemischen, isothermen und reversiblen endlichen Vorgang in Form der Helmholtzschen Gleichung

α) Mathematische Formulierung des ersten Hauptsatzes für einen beliebigen physikalischen oder chemischen endlichen Vorgang. Maximale Arbeit und latente (minimale)

Wärme eines isothermen und reversiblen Vorganges

Wir stellen uns irgend ein beliebiges physikalisches oder chemisches System vor, das gegen die Außenwelt durch irgendwelche Wandungen bzw. Flächen abgegrenzt ist. In oder an dem System mögen sich irgendwelche physikalische oder chemische Vorgänge abspielen. Es wird dann im allgemeinen ein Energieaustausch zwischen System und Außenwelt vor sich gehen. Da wir einen fundamentalen Unterschied zwischen der Wärmeenergie<sup>3)</sup> und den übrigen frei ineinander verwandelbaren Energiearten erkannt haben, wird es sich bei der quantitativen Verfolgung des Energieaustausches zwischen System und Außen-

<sup>1)</sup> Wie wir schon sehen, trifft die Unmöglichkeit der Konstruktion eines Perpetuum mobile zweiter Art nicht ganz den Kern des zweiten Hauptsatzes, die obigen Schlußfolgerungen ergeben sich ja als notwendige Konsequenz des dem Carnotschen Kreisprozeß zugrunde liegenden Tiedankenganges, wenn man sich der Grenze  $T_1 = 0$  beliebig nähert.

<sup>2)</sup> Über Annahmen von diesem Satze siehe weiter unten.

<sup>3)</sup> Die Wärmestrahlung, für welche analoge Betrachtungen wie für die Wärme gelten, lassen wir vorläufig außer acht. Wir behandeln sie weiter unten (2. Buch).

welt als zweckmäßig erweisen, die Wärme und die übrigen Energiearten gesondert zu betrachten. Bei jedem physikalischen oder chemischen endlichen Vorgang werden wir eine endliche Warmemenge  $Q$  angeben können, die während des Vorganges in das System hineingeht oder aus ihm herauskommt, ferner werden wir eine endliche mechanische Arbeit  $a$  oder irgend eine andere frei verwandelbare endliche Energiemenge namhaft machen können, die entweder auf das System während des Vorganges geleistet wird bzw. in dasselbe hineingeht oder von ihm abgegeben wird bzw. aus ihm hinausgeht. Die Energiebilanz des Systems am Schluß des Vorganges wird irgend eine endliche Änderung  $U$  der Gesamtenergie des Systems aufweisen, die eine Zu- oder Abnahme sein kann. Selbstverständlich können die Größen  $U$ ,  $a$  und  $Q$  in speziellen Fällen auch den Wert Null aufweisen.

Für die künftigen Betrachtungen dürfen wir uns unter den Symbolen  $U$ ,  $a$  und  $Q$  nicht mehr allein absolute Beträge der betreffenden Energiegrößen vorstellen, sondern diese Symbole sollen die bereits mit Vorzeichen versehenen Energiegrößen bedeuten. Das Symbol  $Q$  kann also  $+|Q|$  oder  $-|Q|$  bedeuten, wo unter  $|Q|$  der absolute Betrag der fraglichen Größe zu verstehen ist. Welches Vorzeichen im einzelnen Falle gemeint ist, geht aus folgenden Festsetzungen hervor, die zwei entgegengesetzten thermodynamischen Vorzeichensystemen entsprechen. Wir unterscheiden zwei konsequente Vorzeichensysteme, nämlich eines vom Standpunkt der Außenwelt (auch egoistisches Vorzeichensystem genannt) und eines vom Standpunkt des physikalisch-chemischen Systems, an dem sich ein Vorgang abspielt<sup>1)</sup>. In dem ersten Vorzeichensystem, in welchem der Beobachter sich auf den Standpunkt der Außenwelt stellt, sich in seinen Interessen mit der Außenwelt, zu der er gewöhnlich gehört, identifiziert, wird eine von dem System nach außen gegebene Wärme- oder Arbeitsmenge als positiv, eine von der Außenwelt an das System gegebene Wärme- oder Arbeitsmenge als negativ angesehen. In dem zweiten Vorzeichensystem, in welchem der Beobachter sich auf den Standpunkt des physikalisch-chemischen Systems stellt, wird eine vom System aufgenommene Wärme- oder Arbeitsmenge als positiv, eine nach außen abgegebene Wärme- oder Arbeitsmenge als negativ gerechnet.

Der für sämtliche isotherme oder nichtisotherme, reversible oder irreversible physikalische oder chemische Vorgänge gültige erste Haupt-

<sup>1)</sup> Vgl. R. Luthi, ZS f. Elektrochem. 12, 97 (1906), der eine Zusammenstellung der bei verschiedenen Autoren gebräuchlichen thermodynamischen Vorzeichensysteme gibt. F. Haber wendet in seiner Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München u. Berlin, R. Oldenbourg 1905, konsequent den Standpunkt der Außenwelt an, M. Planck in seinen Vorlesungen über Thermodynamik, 4. Aufl., Leipzig, Veit u. Co. 1913, gebrauchte konsequent den des Systems.

satz der Thermodynamik läßt sich dann bei beiden Vorzeichensystemen durch die Gleichung

$$U = a + Q \quad (39)$$

mathematisch formulieren<sup>1)</sup> Die Gl (39) sagt aus, daß die mit richtigem Vorzeichen versehenen Größen  $a$  und  $Q$  durch die Operation des Addierens verknüpft werden müssen, wenn man die Aenderung der Gesamtenergie des physikalisch-chemischen Systems für den fraglichen Vorgang erhalten will Hierbei ergibt sich  $U$  im egoistischen Zeichensystem bei Zunahme der Gesamtenergie als negativ, im zweiten Zeichensystem dagegen als positiv Die Richtigkeit von Gl (39) bei Zugrundelegung z B des egoistischen Zeichensystems erhält leicht folgendermaßen Wird bei einem Vorgang sowohl Arbeit als Wärme vom System nach außen gegeben, so haben die Größen  $a$  und  $Q$  positives Vorzeichen, sie müssen in der Tat, wie Gl (39) lehrt, addiert werden, um die Abnahme der Gesamtenergie  $U$  zu ergeben, die im egoistischen Zeichensystem positiv ist Wird  $a$  vom System abgegeben,  $Q$  dagegen aufgenommen, hat also  $a$  positives und  $Q$  negatives Vorzeichen, so muß in der Tat, wie Gl (39) lehrt, der absolute Betrag von  $Q$  von dem absoluten Betrag von  $a$  abgezogen werden, um  $U$  zu erhalten Je nachdem ob  $Q$  dem absoluten Betrage nach größer oder kleiner als  $a$  ist, wird  $U$  negativ oder positiv, d h es findet Zunahme oder Abnahme der Gesamtenergie des Systems statt Die Richtigkeit von Gl (39) läßt sich durch analoge Ueberlegungen für alle denkbaren Fälle in beiden Vorzeichensystemen erweisen

Für thermodynamische Zwecke müssen wir, wie wir schon wissen, zwischen dem reversiblen und irreversiblen Verlauf eines Vorganges unterscheiden Wenn z B 1 Mol eines idealen Gases bei der Temperatur  $T$  sich von dem Volumen  $v_1$  auf das Volumen  $v_2$  ausdehnt, so kann dies in reversibler Weise geschehen, indem das Gas sich in einem Wärmereservoir befindet und in jedem Moment Kraft gleich Gegenkraft ist (Fig 13), oder es kann dies in irreversibler Weise vor sich gehen, indem das Gas von dem Volumen  $v_1$  sich in einem evakuierten Raum auf das Volumen  $v_2$  entspannt, wie dies bei Fig 10 geschildert wurde In beiden Fällen ist die Aenderung der Gesamtenergie  $U$  des Gases die gleiche, da es von demselben Anfangszustand in denselben Endzustand gelangt und zwar besitzt  $U$  den Wert Null In beiden Fällen gilt ferner Gl (39) Im reversiblen Falle wird aber die bei der Gasentspannung maximal mögliche Arbeit  $a = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$  geleistet, im irreversiblen

<sup>1)</sup> Unter der Größe  $a$  verstehen wir im folgenden nicht allein mechanische Arbeit, sondern jede hier verwandelbare Energieart, d h alle Energiearten mit Ausnahme von Wärme und Wärmestrahlung



Falle ist die vom Gase geleistete Arbeit gleich Null<sup>1)</sup> Nach dem Satz von der Erhaltung der Energie (Gl 39) muß im reversiblen Falle die Wärmemenge  $Q$ , die der Arbeit  $a$  äquivalent ist, vom Gase aufgenommen werden, im irreversiblen Falle ist auch die aufgenommene Wärmemenge gleich Null. Wir sehen an dem angeführten Beispiel der Gaszustandsänderung, daß für ein und dieselbe Zustandsänderung zwar die Größe  $U$  konstant ist, die Größen  $a$  und  $Q$  (von Gl 39) aber variable Werte haben können, je nachdem in welcher Weise die Zustandsänderung durchgeführt wird. Dies gilt nun allgemein für beliebige Zustandsänderungen, von denen wir im folgenden aber nur die besonders wichtigen isothermen Vorgänge ins Auge fassen wollen.

Wie wir wissen, ist bei reversibler Leitung eines isothermen Vorganges die zu gewinnende Arbeit jedenfalls gegenüber den bei den mannigfach verschiedenen irreversiblen Durchführungen zu erzielenden Arbeiten dem absoluten Betrage nach eine maximale. Wird bei Durchführung des isothermen Vorganges Arbeit auf das System geleistet, so ist sie, wie wir ebenfalls schon sahen, im reversiblen Falle kleiner als bei irgendeiner irreversiblen Durchföhrung, sie ist also dem absoluten Betrage nach gegenüber den bei irreversiblen Fällen aufzuwendenden Arbeiten eine minimale Arbeit. Wenden wir das egoistische Zeichensystem an, nach dem vom System geleistete Arbeit positiv, aufgewendete negativ zu zählen ist, so können wir sagen, daß die bei der reversiblen und isothermen Durchführung eines Vorganges ausgetauschte Arbeit gegenüber den bei irgendeiner irreversiblen isothermen Durchführung auftretenden algebraisch stets eine maximale ist. Um dies anzudeuten, können wir in Gl (39) bei reversibler und isothermer Leitung des Prozesses für die ausgetauschte Arbeit statt  $a$  den Buchstaben  $A$  setzen.

Wir wollen gleich hier hervorheben, warum die isothermen reversiblen Vorgänge ein besonderes Interesse beanspruchen. Wenn ein physikalisch-chemisches System von einem beliebigen Anfangszustand in einen beliebigen Endzustand isotherm übergeht, dann ist die bei reversibler Leitung des Vorganges gewinnbare Arbeit von dem Wege, auf welchem sich die Zustandsänderung vollzieht, unabhängig. Es gibt für einen isothermen Vorgang trotz mannigfacher reversibler Wege nur einen einzigen maximalen Arbeitswert<sup>2)</sup>. Haben wir

<sup>1)</sup> Zwischen den beiden extremen Fällen, der Gas-expansion, bei denen man die maximale Arbeit oder die Arbeit Null gewinnt, liegen unendlich viele irreversible Fälle, bei denen eine zwischenliegende Arbeitsleistung des Gases erzielt wird.

<sup>2)</sup> Wenn wir uns z. B. vorstellen, daß aus Ozon von bestimmtem Druck und bei gleicher Temperatur Sauerstoff von bestimmtem Druck und bei gleicher Temperatur entsteht, so muß die bei dem isothermen Vorgang maximal gewinnbare

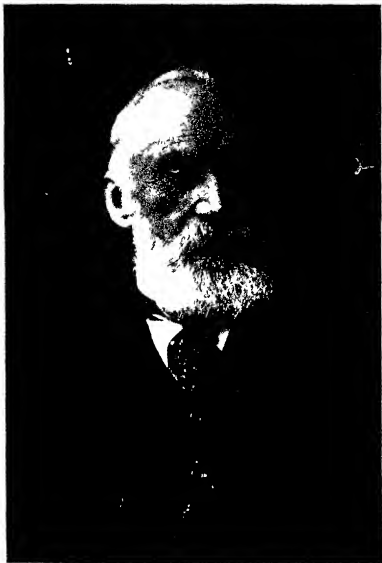
namlich ein System in einem Warmereservoir und führen es auf dem Wege I von Zustand  $A$  in Zustand  $B$  isotherm und reversibel über, so seien die drei Größen von Gl (39)  $U_1$ ,  $A_1$  und  $Q_1$ . Es gilt dann jedenfalls die Gl (39)  $U_1 = A_1 + Q_1$ . Führen wir das System auf dem Wege II vom gleichen Endzustand  $B$  in den gleichen Anfangszustand  $A$  isotherm und reversibel zurück, so seien die drei Größen von Gl (39)  $U_2$ ,  $A_2$  und  $Q_2$ . Es gilt dann  $U_2 = A_2 + Q_2$ . Nach dem ersten Hauptsatz muß  $U_1$  entgegengesetzt gleich  $U_2$  sein. Es gilt somit

$$U_1 = -U_2, \quad A_1 + Q_1 = -A_2 - Q_2, \quad A_1 + A_2 = -(Q_1 + Q_2)$$

Wäre nun  $A_2$  nicht entgegengesetzt gleich  $A_1$ , so würde nach Ablauf des isothermen Kreisprozesses eine Arbeitsmenge von dem System an die Außenwelt abgegeben oder von ihr aufgenommen worden sein. Gleichzeitig müßte die äquivalente Warmemenge aus dem Reservoir aufgenommen oder an dasselbe abgegeben worden sein. Im ersten Falle ist es unmittelbar klar, daß das Resultat des Kreisprozesses isotherme Verwandlung von Wärme in Arbeit ohne sonstige Änderungen in der Außenwelt ist, d. h. also, daß ein Perpetuum mobile zweiter Art verwirklicht wird. Im zweiten Fall brauchen wir uns den ganzen isothermen Kreisprozeß nur umgekehrt geleitet zu denken, um zu dem gleichen Resultat wie im ersten Fall geführt zu werden. Wir sehen also einstens, daß wir bei einem isothermen und reversiblen Kreisprozeß keine Arbeit aus Wärme gewinnen können. Zweitens erkennen wir es als eine Forderung des zweiten Hauptsatzes, daß bei einem isothermen und reversiblen Uebergang eines Systems von einem Anfangs- in einen Endzustand die maximal gewinnbare Arbeit vom Wege, auf dem der Uebergang vollzogen wird, unabhängig ist<sup>1)</sup>. Während die Änderung der Gesamtenergie  $U$  eines Systems beim Uebergang aus einem und demselben Anfangszustand in einen und denselben Endzustand vom Wege völlig unabhängig ist, indem dies sowohl für isotherme als nichtisotherme, reversible als irreversible Uebergänge gilt, ist die maximale Arbeit beim Uebergang eines Systems von einem und demselben Anfangs-

Arbeit die gleiche sein, gleichgültig, ob sich der Ozonzerfall nach der Reaktion  $2O_3 \rightarrow 6O$  und  $6O \rightarrow 3O_2$ , oder nach  $2O_3 \rightarrow 2O_2 + 2O$  und  $2O \rightarrow O_2$  vollzieht, sie ist also die gleiche, ob 2 Ozonmoleküle erst vollständig in 6 Sauerstoffatome zerfallen, die dann zu 3 Sauerstoffmolekülen zusammenfassen oder ob 2 Ozonmoleküle zunächst in 2 Sauerstoffmoleküle und 2 Sauerstoffatome zerfallen, welche letztere sich dann zu dem dritten Sauerstoffmolekül vereinigen.

<sup>1)</sup> Sind die reversiblen Wege von Zustand  $A$  nach Zustand  $B$  keine isothermen, sondern führen sie über beliebige Temperaturen, so wird im allgemeinen die maximale Arbeit vom Wege abhängig sein.



LORD KELVIN (WILLIAM THOMSON)

(Nach „Proceedings of the Royal Society, London“)



zustand in einen und denselben Endzustand nur bei isothermen und reversibeln Uebergängen vom Wege unabhängig

Auch bezüglich der bei isothermen und reversibeln Prozessen ausgetauschten Wärmemenge  $Q$  (Gl 39) können wir leicht eine interessante Aussage machen. Für die Größe  $Q$  folgt aus Gl (39) der Ausdruck  $Q = U - a$ . Nun sind bezüglich des Vorzeichens der beiden Größen  $U$  und  $a$  nur die folgenden vier Fälle möglich

$$\begin{array}{ll} 1 & a +, U +, \\ 2 & a +, U -, \\ 3 & a -, U +, \\ 4 & a -, U - \end{array}$$

Man kann nun leicht die Frage beantworten, wie sich die bei isothermer reversibler Durchführung des Vorganges ausgetauschte Wärmemenge  $Q$  in jedem der vier angeführten Fälle zu den bei den isothermen und reversiblen Durchführungen auftretenden Wärmemengen verhält. Da bei reversiblen Verlauf die Größe  $a$  im Falle 1 und 2 dem absoluten Betrage nach gegenüber dem reversiblen Verlauf ein Maximum, im Falle 3 und 4 ein Minimum darstellt, algebraisch aber stets im egoistischen Zeichensystem maximal ist, so ist die Größe  $Q$  im Falle der Reversibilität im gleichen Zeichensystem algebraisch stets ein Minimum gegenüber den im reversiblen Fall auftretenden Wärmemengen. Wir wollen die beim isothermen und reversiblen Verlauf eines Vorganges auftretende Wärmemenge die latente Wärme des Vorganges nennen und sie von den bei reversiblen Verlauf des Vorganges auftretenden Wärmemengen  $Q$  durch das Symbol  $q$  auszeichnen. Wir schreiben also für einen isothermen und reversiblen Vorgang Gl (39) in der Form<sup>1)</sup>

$$U = A + q \quad (39a)$$

β) Mathematische Formulierung des zweiten Hauptsatzes für einen beliebigen, endlichen, isothermen und reversiblen Vorgang

Wir haben den Carnotschen Kreisprozeß bisher nur für endliche Temperaturdifferenzen ausgesprochen. Um die nur bedingungsweise Verwandelung von Wärme in Arbeit kennen zu lernen, genügt dies auch vollständig. Für die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf beliebige physikalische oder chemische Vorgänge ist es jedoch im allgemeinen nötig, den Carnotschen Kreisprozeß für unendlich kleine Temperaturdifferenzen in Betracht zu ziehen. Obwohl das Resultat eines solchen Carnotschen Kreisprozesses unmittelbar aus dem § 87 ff. Gesagten

<sup>1)</sup> Gl (39a) gilt für beide Zeichensysteme in der gleichen Weise  
Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie I

einsichtlich ist, wollen wir doch bei der großen Wichtigkeit des Gegenstandes auch den Carnotschen Kreisprozeß für unendlich kleine Temperaturdifferenzen etwas genauer betrachten

Für unseren Kreisprozeß gilt wieder das Diagramm von Fig 15, nur haben wir uns die beiden Isothermen unendlich nahe beieinander verlaufend zu denken, da sie sich auf die Temperaturen  $T$  und  $T + dT$  beziehen. Wir komprimieren wieder 1 Mol eines idealen Gases, das sich in einem Stempelzylinder in Warmereservoir I befindet, bei der Temperatur  $T$  isotherm und reversibel von  $v_1, p_1$  auf  $v_2, p_2$ . Dann erwärmen wir das Gasmol bei konstantem Volumen  $v_2$  durch Einsenken in Reservoir II um  $dT$  und dilatieren das Gas isotherm und reversibel bei  $T + dT$  von  $v_2, p_2$  auf  $v_1, p_1$ . Sodann kühlen wir das Gasmol bei konstantem Volumen  $v_1$  um  $dT$  ab, womit der Kreisprozeß abgeschlossen ist.

Die Bilanz des Kreisprozesses ist in Tab 8 gegeben

Tabelle 8

Energiebilanz eines Carnotschen Kreisprozesses mit unendlich kleiner Temperaturdifferenz

Temperatur	Betrachtetes System (Gas) Änderung der gesamten Energie	Außenwelt		
		Bezeichnung	ausgetauschte Wärme	übige Außenwelt, ausgetauschte Arbeit
$T$	0	I	$+Q$	$-A$
$T + dT$	$+C_v dT$	II	$-C_v dT$	0
$T + dT$	0	II	$-(Q + dQ)$	$+A + dA$
$T$	$-C_v dT$	I	$+C_v dT$	0
Summe	0	I II	$+Q + C_v dT$ $-(Q + dQ) - C_v dT$	$+dA = dQ$

Wir verstehen hier wieder unter den Buchstaben absolute Größen. Bei der Temperatur  $T$  leistet die Außenwelt die Arbeit  $A$  auf das System (Gas), wobei die äquivalente Warmemenge  $Q$  im Reservoir I erscheint. Bei der Erwärmung des Gases gibt II die Wärme  $C_v dT$  an das Gas ab, eine Arbeit wird wegen des konstanten Volumens nicht ausgetauscht. Bei der Temperatur  $T + dT$  wird vom Gas die Arbeit  $A + dA$  geleistet, wobei das Warmereservoir II die Warmemenge  $Q + dQ$  verliert. Bei der Abkühlung erhält I die Warmemenge  $C_v dT$ , ein Arbeitsaustausch tritt nicht ein. Das Resultat des Kreisprozesses ist das folgende: Die Energie des Gases ist unverändert, Reservoir I hat die Warmemenge  $Q + C_v dT$  erhalten, Reservoir II die Warmemenge  $Q + dQ +$

+  $C_v dT$  verloren, die Außenwelt hat insgesamt die Arbeit  $dA$  erhalten, für welche die äquivalente Wärmemenge  $dQ$  bei  $T + dT$  verschwunden ist. Die unendlich kleinen Wärmemengen  $C_v dT$  bzw.  $dQ + C_v dT$  kann man neben der endlichen Wärmemenge vernachlässigen. Es gelten nun die folgenden Gleichungen

$$A = Q = RT \ln \frac{v_1}{v_2}, \quad A + dA = Q + dQ = R(T + dT) \ln \frac{v_1}{v_2}$$

also

$$dA = R dT \ln \frac{v_1}{v_2}$$

Für den geschilderten Carnotschen Kreisprozeß gilt dann die Proportion

$$dA : Q = R dT \ln \frac{v_1}{v_2} : RT \ln \frac{v_1}{v_2} = dT : T$$

oder

$$Q = T \frac{dA}{dT} \quad (40)$$

Da nach dem zweiten Hauptsatz, wie wir gesehen haben, bei jedem reversiblen Kreisprozeß, der als einziges Resultat das Sinken der Wärme  $Q$  von  $T + dT$  auf  $T$  und die Verwandlung anderer Wärme in mechanische Arbeit ergibt, die Gl. (40) gilt, so können wir also nach dem zweiten Hauptsatz auch sagen, daß, wenn die Wärmemenge  $Q$  von  $T + dT$  auf  $T$  sinkt, dabei höchstens die Arbeit  $dA = \frac{Q dT}{T}$  gewonnen werden kann. Betreffs der Verwandelbarkeit von Wärme in Arbeit lehren wir aus Gl. (40) nichts Neues. Wir können ebensowohl, von endlichen Temperaturdifferenzen ausgehend, sagen, daß, wenn die Wärme  $Q$  von  $T_2$  auf  $T_1$  sinkt, dabei höchstens die Arbeit  $Q \frac{T_2 - T_1}{T_1}$  durch Verwandlung anderer Wärme gewonnen werden kann, als auch von Temperaturdifferentialen ausgehen und sagen, daß beim Sinken der Wärme  $Q$  von  $T + dT$  auf  $T$  höchstens die Arbeit  $Q \frac{dT}{T}$  durch Verwandlung anderer Wärme zu erzielen ist.

Für einen beliebigen isothermen und reversiblen Prozeß lehren wir jedoch aus Gl. (40) sehr viel Neues. Wir können nämlich Gl. (40) noch von dem Standpunkte der dem Carnotschen Kreisprozeß zugrunde gelegten Gaszustandsänderung betrachten, wobei wir jetzt unter den einzelnen Buchstaben von Gl. (40) nicht mehr absolute Größen, sondern solche nach dem egostischen Zeichensystem mit Vorzeichen versehene denken.  $Q$  in Gl. (40) stellt die bei der isothermen ( $T$ ) und reversiblen Kompression des Gasmoles im Reservoir I auftretende Wärmemenge,

das also die latente Wärme der Gaskompression dar, die positives Vorzeichen hat.  $dA$  in Gl (40) ist der Zuwachs der maximal bei der Gasexpansion gewinnbaren, positiv erweiterten Arbeit, wenn man einen parab. von  $T$  auf  $T + dT$  übergeht. Vom Standpunkt der Gaszustandsänderung läßt sich also Gl (40) dahin aussprechen, daß die bei der isothermen und reversiblen Gaskompression auftretende latente Wärme numerisch gleich ist der absoluten Temperatur, bei welcher die Kompression vorgenommen wird, multipliziert mit dem Temperaturkoeffizienten der maximalen Arbeit  $\frac{dA}{dT}$  für die Gasexpansion. Will

man unter  $A$  die maximale Arbeit bzw. unter  $\frac{dA}{dT}$  ihren Temperaturkoeffizienten für die gleiche Richtung des Vorganges wie bei  $Q$  verstehen, d. h. in unserem Falle für die Gaskompression, so hat man, weil dann  $A$  und  $\frac{dA}{dT}$  negativ werden, in Gl (40) vor  $Q$  noch ein Minuszeichen zu setzen, um die Richtigkeit von Gl (40) zu wahren. Man überlegt leicht, daß dasselbe auch gilt, wenn man statt des egoristischen Vorzeichensystems das entgegengesetzte anwendet. Schreiben wir für die latente Wärme statt  $Q$  das Symbol  $q$ , so lautet Gl (40) jetzt

$$-q = T \frac{dA}{dT}$$

Wir haben nun weiter zu beachten, daß  $\frac{dA}{dT}$  der Temperaturkoeffizient der Kompressionsarbeit unter der Voraussetzung ist, daß bei der Temperaturänderung die Volumina, zwischen denen die Kompression stattfindet, konstant gehalten werden. Es treten ja sonst im allgemeinen im Carnotschen Kreisprozeß neben  $dA$  noch weitere nicht zu vernachlässigende Arbeitsmengen auf. Da  $A$  sowohl von  $T$  als  $v$  abhängig ist<sup>1)</sup>, so ist  $\frac{dA}{dT}$  in Gl (40) nur der partielle Differentialquotient der Kompressionsarbeit nach  $T$ , wobei  $v$  als mit der Temperatur nicht variabel behandelt wird. Wir schreiben daher Gl (40) in der Form

$$-q = T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_v \quad (41)$$

Wir brauchen nun nur zu bedenken, daß es nach dem zweiten Hauptsatz vollkommen gleichgültig ist, von welchem Vorgang bei den

<sup>1)</sup> Wir haben hier nur Arbeitsleistungen, die in Überwindung von Drücken über gewisse Volumina bestehen, im Auge. Allgemein kann man sagen, daß für die obigen Betrachtungen nur die Variabilität von  $A$  mit  $T$  in Frage kommt, während alle anderen voneinander unabhängigen Größen, die noch  $A$  beeinflussen, bei Temperaturänderungen als invariant angesehen werden müssen.



Temperaturen  $T$  und  $T + dT$  die latenten Wärmen und maximalen Arbeiten geliefert werden, und daß es nun auf die numerischen Werte der in Gl (40) vorkommenden Größen ankommt, um die außerordentliche Wichtigkeit von Gl (41) zu erfassen. Wenn wir z. B. monoklinen Schwefel sich isotherm und reversibel in rhombischen umsetzen lassen, wobei ebenfalls eine latente Wärme  $q$  und eine maximale Arbeit  $A$  auftritt, und wenn wir uns einen Carnotschen Kreisprozeß mit Hilfe der beiden Schwefelmodifikationen statt des idealen Gases durchgeführt denken, so erhalten wir wieder Gl (40) bzw (41). Auch für die latente Wärme der Schwefelverwandlung und den Temperaturkoeffizienten ihrer maximalen Arbeit stellt Gl (41) eine quantitative Beziehung her. Wir werden im Laufe dieses Buches zahlreiche analoge Beispiele behandeln und uns so die Anwendung von Gl (41) klar machen.

Wir können also für jeden beliebigen isothermen und reversiblen Vorgang den Satz aussprechen, daß seine negativ genommene, mit richtigem Vorzeichen versehene latente Wärme numerisch gleich ist der absoluten Temperatur, bei der der Vorgang sich abspielt, multipliziert mit dem partiellen Differentialquotienten der dabei auftretenden, mit richtigem Vorzeichen versehenen maximalen Arbeit nach der Temperatur, wo bei der Differentiation die Volumgrößen als invariabel zu behandeln sind<sup>1)</sup>.

Betrachtet man noch für den fraglichen Vorgang den ersten Hauptsatz in Gestalt von Gl (39a), so erhalten wir durch Einsetzen dieser Gleichung in Gl (41) die für beide Vorzeichensysteme stimmende und für jeden isothermen und reversiblen Vorgang gültige Gleichung

$$A - U = T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_v, \quad (42)$$

welche zum ersten Male von H. v. Helmholtz<sup>2)</sup> aufgestellt wurde.

Sie besagt, daß für jeden isothermen und reversiblen Vorgang die Differenz zwischen der auftretenden maximalen Arbeit  $A$  und der Änderung der Gesamtenergie  $U$  gleich ist der absoluten Temperatur, bei der er sich abspielt, multipliziert mit dem partiellen Differentialquotienten von  $A$  nach  $T$  bei invariabel behandeltem  $v$ <sup>3)</sup>.

Wir wollen gleich jetzt bemerken, daß in Gl (41) bzw (42) die

<sup>1)</sup> Siehe Anm. 1 auf S. 116.

<sup>2)</sup> H. v. Helmholtz, Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, herausgeg. von M. Planck in Ostwalds Klassikern Nr. 124, Leipzig, W. Engelmann 1902, Wissenschaftliche Abhandlungen, 2. Bd., S. 968, Leipzig, J. A. Barth 1883, Beil. Bei 1882, 28, 825.

<sup>3)</sup> Siehe Anm. 1.

Größen  $\Delta l$  und  $T$  sich auf isotherme und reversible Vorgänge beziehen können, bei denen das Volumen des Systems konstant bleibt oder variiert, daß aber während der Temperaturänderung auf keinen Fall eine Änderung des Volums gestattete ist, d. h. mit anderen Worten, daß  $\nu$  bei der Differentiation unbedingt als invariabel anzusehen ist.

Wir können auch jetzt erkennen, daß im allgemeinen für einen beliebigen isothermen und reversiblen Vorgang nur die Gl (41) mit Temperaturdifferential und nicht die Gl (28) mit endlicher Temperaturdifferenz gültig ist. Daß für alle isothermen und reversiblen Vorgänge die Gleichung  $-q = T \left( \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_\nu$ , dagegen nur für ganz gewisse isotherme und reversible Vorgänge die Gleichung

$$-q = T_1 \frac{\Delta_2}{T_2} - \frac{\Delta_1}{T_1} \quad (28a)$$

gilt, sieht man folgendermaßen. Führt man den Carnotschen Kreisprozeß mit einem idealen Gas, wie S. 87 ff. geschildert, zwischen zwei unendliche Beträge absteigenden Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  durch, so benötigt man, wie wir gesehen haben, zur reversiblen Erwärmung und Abkühlung bei konstantem Volumen unendlich viele Wärmebehälter mit der Temperaturdifferenz  $dT$  zwischen  $T_1$  und  $T_2$ . Da die Molekulärwärme  $C_\nu$  des idealen Gases vom Volumen unabhängig ist, fallen die unendlich vielen unendlich kleinen Warmemengen  $C_\nu dT$ , wie Tab. 4 zeigt, völlig aus der Rechnung heraus. Am Schlusse des Kreisprozesses ist nur die Warmemenge  $Q_2$  bei  $T_2$  verschwunden und  $Q_1$  bei  $T_1$  aufgetreten, welche letztere gleich der Gaskompressionswärme bei  $T_1$  ist. Dagegen sind bei den Zwischentemperaturen zwischen  $T_1$  und  $T_2$  keine Warmemengen verschwunden oder aufgetreten. Es gilt daher, wie gezeigt, Gl (28a). — Haben wir aber statt des idealen Gases z. B. monoklinen Schwefel, den wir bei der Temperatur  $T_1$  in rhombischen verwandeln und mit dem wir den Carnotschen Kreisprozeß vollführen, indem wir bei  $T_2$  den rhombischen wieder in monoklinen übergehen lassen, so werden infolge ungleicher Molekulärwärmen der beiden Schwefelmodifikationen bei der reversiblen Erwärmung die Warmemengen  $C_{\nu, \text{mon}}$   $dT$  den einzelnen Wärmebehältern entnommen und andere Warmemengen  $C_{\nu, \text{rhom}}$   $dT$  bei der reversiblen Abkühlung zurückersetzt. Es sind dann am Schluß des Kreisprozesses in unendlich vielen Wärmebehältern alle möglichen zwischen  $T_1$  und  $T_2$  liegenden Temperaturen unendlich viele unendlich kleine Warmemengen entweder verschwunden oder aufgetreten, was in Summa nicht mehr zu vernachlässigen ist. Die bei der Temperatur  $T_1$  anfließende latente Wärme  $q = Q$  der Schwefelumwandlung läßt sich dann nicht nach Gl (28a) berechnen, die nur gilt, wenn einzig und allein bei  $T_2$  und  $T_1$  Wärmeänderungen auf-

tieten — Nimmt man aber Temperaturdifferentiale für den Carnotschen Kreisprozeß, so fallen auch bei Ungleichheit der Wärmekapazität des Systems vor und nach dem Vorgange die zwei unendlich kleinen Wärmemengen  $C_v dT$  und  $C_v' dT$ , die bei der Erwärmung und Abkühlung in Aktion trieten, neben den endlichen Wärmemengen, bei  $T$  und  $T + dT$  jedenfalls fort. Die Gl (41) und (42) gelten daher für alle isothermen und reversibeln Vorgänge.

Man kann nun auch leicht erkennen, unter welcher Bedingung die zur Gültigkeit von Gl (28 a) für einen isothermen und reversibeln Prozeß notwendige Gleichheit der Wärmekapazität des Systems vor und nach dem Prozeß auftreten wird. — Wir lassen einen isothermen, reversibeln oder reversibeln Prozeß sich bei der Temperatur  $T$  in einem beliebigen System abspielen (z. B. Schwefelumwandlung bei der Temperatur  $T$ ). Die Aenderung der Gesamtenergie des Systems sei  $U$ . Wir erwärmen sodann das verwandelte System um  $dT$  bei konstantem Volumen (keine Arbeitsleistung), wozu die Wärmemenge  $C_v'' dT$  nötig ist. Wir können das System noch auf einem anderen Wege vom gleichen Anfangs- in den gleichen Endzustand bringen. Wir erwärmen zunächst das unverwandelte System um  $dT$  bei konstantem Volumen, wozu die Wärmemenge  $C_v' dT$  nötig ist. Sodann lassen wir bei  $T + dT$  die Umwandlung eintreten, wobei die Aenderung der Gesamtenergie  $U + dU$  ist. Nach dem ersten Energieprinzip muß dann gelten (egoistisches Zeichensystem)

$$U - C_v'' dT = U + dU - C_v' dT$$

oder

$$\frac{dU}{dT} = C_v' - C_v'' \quad (43)$$

Der Temperaturkoeffizient der Aenderung der Gesamtenergie eines Systems bei einem beliebigen isothermen Vorgang ist (im egoistischen Zeichensystem) gleich der Differenz der Wärmekapazität des Systems vor und nach dem Vorgang (Kirchhoffscher <sup>1)</sup> Satz).

Bei dem entgegengesetzten Zeichensystem gilt

$$\frac{dU}{dT} = C_v'' - C_v' \quad (43 a)$$

Aus Gl (43) erkennt man, daß die notwendige Bedingung für die Gleichheit von  $C_v'$  und  $C_v''$  die ist, daß  $\frac{dU}{dT}$  den Wert Null besitzt. Nur für solche isotherme und reversible Vorgänge, für welche die Aenderung der Gesamtenergie  $U$  von der Temperatur unabhängig ist, gilt

<sup>1)</sup> G. Kirchhoff (1824—1887), Ges. Abhdlg. S. 454, Leipzig, J. A. Barth 1882, Ann. d. Phys. (2), 103, 177 (1858).

also die Gl (28a) Zum Beweise sehen wir auch, daß bei der Kompression eines idealen Gases, für welche Gl (28a) gilt, die Änderung der Gesamtenergie bei allen Temperaturen gleich Null, d h von der Temperatur unabhängig ist

## 7. Genauere Betrachtung der reversibeln und irreversibeln Prozesse.

Wir wollen nunmehr den zweiten Hauptsatz von einem neuen Standpunkt aus betrachten, nämlich von dem der Entropie, welcher sehr wichtige Begriff von Rudolf Clausius<sup>1)</sup> geschaffen wurde Wir werden im Laufe der Entwicklungen sehen, daß wir von diesem Standpunkt aus den zweiten Hauptsatz viel tiefer als bisher erfassen können Zur Klärung des Entropiebegriffs ist es am geeignetsten, von der Einteilung der physikalischen und chemischen Vorgänge in reversible und irreversible auszugehen Zu diesem Zwecke müssen wir diese Einteilung noch etwas genauer ins Auge fassen

Wir definieren die reversibeln Prozesse am besten als solche, bei denen es nach ihrem Ablauf möglich ist, sämtliche Körper, die an ihnen teilgenommen haben, wieder genau in ihren Anfangszustand zurückzubringen, ohne daß dabei Änderungen in der Außenwelt, d h außerhalb der an dem ursprünglichen Prozeß beteiligten Körper, zurückbleiben

Als Beispiel für die reversibeln Prozesse können wir die mechanischen Vorgänge anführen. Lassen wir z B ein Pendel schwingen, so können wir die Schwingung nach der einen Richtung ohne weiteres vermöge der Schwingung nach der anderen Richtung rückgängig machen, wobei das System (Pendel) in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt, ohne daß Änderungen in der Außenwelt zurückbleiben Streng genommen ist dies nicht vollkommen richtig, denn es läßt sich keine Pendelschwingung ohne irgendwelche Reibung im Aufhängepunkte durchführen, d h nach jeder Schwingung wird etwas von der kinetischen Energie des Pendels in Wärme verwandelt worden sein Das System kehrt nach einer ganzen Schwingung also nicht mehr in einen Zustand zurück, welcher dem Anfangszustand genau gleich ist Wir können aber bei allen mechanischen Vorgängen die Reibung durch geeignete Vorrichtungen immer weiter herabsetzen, sie also beliebig verkleinern Wir sind daher berechtigt, in unseren Betrachtungen zu dem

<sup>1)</sup> R Clausius, Ann d Phys (2), 81, 168 (1850), 83, 118 (1851), 93, 481 (1854), 100, 353 (1857), 105, 239 (1858) u a Siehe ferner R Clausius, Die mechanische Wärmetheorie Bd I, 2 Aufl, Braunschweig, Fr Vieweg u Sohn (1876) Vgl zu dem ganzen Abschnitt insbesondere M Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 4 Aufl, Leipzig, Veit u Co 1913, auch E Mach, Prinzipien der Wärmelehre, S 269—301 u 328—346

Grenzfall überzugehen, in welchem die Reibung gleich Null ist. Wir trennen dann den Reibungsvorgang von dem mechanischen Vorgang ab und sehen die rein mechanischen Vorgänge als vollständig reversibel an.

Ein zweites Beispiel für einen reversiblen Vorgang ist die Ausdehnung eines idealen Gases unter maximaler Arbeitsleistung, wie wir sie an Hand von Fig. 13 geschildert und bereits des öfteren benutzt haben. Wenn wir das in einem Warmereservoir befindliche ideale Gas von dem Volumen  $v_1$  auf das Volumen  $v_2$  unter Hebung des mit variablen Gewichten belasteten masselosen Stempelkolbens sich ausdehnen lassen, so ist am Ende der Ausdehnung eine bestimmte Warmemenge aus dem Reservoir verschwunden und gewisse Gewichte sind über gewisse Höhen gehoben worden. Wir können diese Ausdehnung wieder völlig rückgängig machen, wenn wir allmählich die Gewichte auf die Schale des Stempelkolbens schieben, wodurch die Kompression auf das ursprüngliche Volumen wieder vor sich geht. Am Schlusse der Kompression ist sowohl das Gas als auch das Warmebad und die Gewichte wieder im alten Zustand<sup>1)</sup>. Es hinterbleiben also keinerlei Änderungen im System oder in der Außenwelt, der Vorgang ist völlig reversibel.

Als Beispiel eines irreversiblen Prozesses führen wir die uns ebenfalls schon bekannte Ausdehnung eines idealen Gases in einen evakuierten Raum an. Diese Ausdehnung erfolgt, wie wir wissen, ohne Arbeits- oder Wärmeaustausch mit der Umgebung. Die Gesamtenergie des Gases bleibt also bei dieser Ausdehnung vollständig konstant. Trotzdem können wir diesen Vorgang nicht rückgängig machen, ohne daß Änderungen in der Außenwelt zurückbleiben. Dies sehen wir sogleich, wenn wir die irreversible Gasausdehnung mit der in Fig. 13 abgebildeten Vorrichtung vornehmen. Zu diesem Zwecke sei das Gas zunächst in dem Volumen  $v_1$  abgesperrt, wobei die in der Fig. 13 punktierte Linie (11) eine reibungslos und gasdicht horizontal verschiebbare Klappe andeuten soll. Der masselose Stempelkolben sei in der Stellung (22)  $v_2$  fixiert. Der Raum zwischen Schiebeklappe und Stempelkolben ist ebenso wie der über dem Stempelkolben befindliche evakuiert. Ziehen wir die Klappe fort, so entspannt sich das Gas auf das Volumen  $v_2$ , ohne daß Änderungen in der Außenwelt eintreten. Wollen wir das Gas wieder auf sein ursprüngliches Volumen  $v_1$  zurückbringen, so müssen wir die Fixierung des Stempelkolbens aufheben und durch allmählich aufgelegte Gewichte das Gas komprimieren. Wir können dann die Klappe wieder verschieben, die Gewichte seitlich abheben und

<sup>1)</sup> Zur horizontalen Verschiebung der Gewichte und zur vertikalen Hebung des masselosen Stempelkolbens sind im Grenzfalle nur verschwindend kleine Energiemengen nötig, die wir vernachlässigen können.

den masselosen Stempelkolben wieder in seine alte Lage bringen. Die am Schlusse des Prozesses außerhalb des Gases zurückbleibenden Aenderungen bestehen darin, daß gewisse Gewichte über gewisse Stücken gesunken sind, und daß eine äquivalente Wärmemenge in dem Reservoir erschienen ist. Der Vorgang der Ausdehnung eines idealen Gases in einen evakuierten Raum ist also irreversibel.

Von den zahlreichen Beispielen irreversibler Prozesse, die wir noch kennen lernen werden, heben wir noch zwei weitere wichtige hervor, nämlich die Verwandlung von mechanischer Arbeit in Reibungswärme und den Übergang von Wärme (bzw. Wärmestrahlung) von einem heißen Körper auf einen kälteren. Diese Prozesse lassen sich auf keine Weise rückgängig machen, ohne daß Aenderungen in der Außenwelt verbleiben.

Es ist besonders wichtig, zu betonen, daß die Irreversibilität der genannten Prozesse mit Notwendigkeit aus dem Satze sich ergibt, den wir bisher als Kern des zweiten Hauptsatzes hingestellt haben, nämlich aus dem Satze von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art. Daß 7 B die Verwandlung von mechanischer Arbeit in Reibungswärme, d. i. in Wärme von der Umgebungstemperatur  $T$ , irreversibel ist, erkennen wir ohne weiteres daraus, daß eine Vorrichtung, mit deren Hilfe diese Rückverwandlung ohne sonstige Aenderungen in der Außenwelt möglich wäre, jedenfalls ein Perpetuum mobile zweiter Art vorstellen würde. Auch für die Ausdehnung eines idealen Gases in einen evakuierten Raum läßt sich Analoges sofort zeigen. Gabe es ein Verfahren, mit dessen Hilfe man ein ausgedehntes Gas, ohne Aenderungen in der Außenwelt zu hinterlassen, auf ein kleineres Volumen bringen konnte, so wäre die Konstruktion eines Perpetuum mobile zweiter Art ein Leichtes. Man bräuchte dann nur ein ideales Gas sich zunächst isotherm und reversibel von einem kleineren Volumen auf ein größeres ausdehnen zu lassen, wobei man Wärme der Umgebung in mechanische Arbeit verwandeln konnte. Sodann konnte man das angeblich ohne Aenderungen in der Außenwelt arbeitende Verfahren anwenden, um das Gas wieder auf sein Anfangsvolumen zu komprimieren. Durch beliebig oft Wiederholung dieses Vorganges kann man beliebig große Wärmemengen der Umgebung in mechanische Arbeit verwandeln.

Wir erwähnen noch, daß ein Vorgang, bei welchem in jedem Moment die Kraft gleich der Gegenkraft ist, der also unendlich langsam und unter maximaler Arbeitsleistung vor sich geht, sicherlich reversibel ist. Wie man jedoch an der Pendelschwingung sieht, treffen diese Kennzeichen nicht für alle reversiblen Prozesse zu, da bei der Pendelschwingung von keinen Gleichgewichtszuständen die Rede ist und sie auch mit endlicher Geschwindigkeit vor sich geht.

Einen Vorgang, bei dem eine Zustandsgröße unbestimmt, d. h. nicht mehr genau angebbar wird, wie z. B. der Druck bei der irreversiblen Ausdehnung eines Gases in einen evakuierten Raum, kann man mit Sicherheit als irreversibel ansprechen, doch ist es nicht ganz sicher, ob dieses Merkmal jedem irreversiblen Prozeß zukommt. Eine sichere Unterscheidung zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen ist durch die anfangs gegebene Definition möglich.

Wir werden sehen, daß eine von Clausius gefundene Größe, die Entropie, die für jeden Zustand eines Systems einen ganz bestimmten Wert hat, ein sicheres Merkmal für die Unterscheidung von reversiblen und irreversiblen Vorgängen bietet, indem sie nämlich bei reversiblen Vorgängen konstant bleibt, bei irreversiblen dagegen stets größer wird, wenn das System in bestimmter Weise (s. S. 146) definiert wird.

### 8. Integration der Ausdrücke von der Form $Xdx + Ydy$ , wo sowohl $X$ als $Y$ Funktionen von zwei unabhängig veränderlichen Größen $x$ und $y$ sind, zwischen bestimmten Grenzen.

Zur Entwicklung des Entropiebegriffs ist vor allem eine klare Kenntnis von der Integration von Ausdrücken der Form  $Xdx + Ydy$  nötig, die bei Entropiebetrachtungen nicht zu umgehen sind. Wir wollen deshalb, auf den Kenntnissen der Elemente der Differential- und Integralrechnung fußend, nach dem Beispiele von R. Clausius<sup>1)</sup> und O. D. Chwolson<sup>2)</sup> kurz die mathematische Seite des Gegenstandes beleuchten.

Von Ausdrücken der Form  $dz = Xdx + Ydy$ , wo  $X = f_1(x, y)$  und  $Y = f_2(x, y)$  ist, gibt es zwei Arten. Der Ausdruck ist entweder das vollständige Differential einer Funktion  $z$  zweier unabhängiger Veränderlichen  $x$  und  $y$  oder es ist es nicht.

a) Der Ausdruck  $Xdx + Ydy$  ist das totale Differential einer Funktion  $z$  der zwei unabhängig veränderlichen Größen  $x$  und  $y$ .

Ist  $z$  eine Funktion der zwei unabhängig veränderlichen Größen  $x$  und  $y$ , gilt also

$$z = F(x, y) \quad (\text{Beispiel } z = xy^2),$$

<sup>1)</sup> R. Clausius, Mechanische Wärmetheorie Bd I, 2. Aufl., S. 4–10.

<sup>2)</sup> O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik Bd III, S. 434–439. Siehe auch das vorzügliche Buchlein von R. Blondlot, Introduction à l'étude de la Thermodynamique, 2. Aufl., Paris, Gauthier Villars 1909, ferner H. A. Lorentz, Lehrbuch der Differential und Integralrechnung, 2. Aufl., S. 335 ff., Leipzig, J. A. Barth 1907, und K. Speit Stegemann, Grundsatz der Differential- und Integralrechnung, 7. Aufl., Bd II, S. 403, Hannover, Hellwingsche Buchhandlung 1900.

so gilt für das totale Differential

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy$$

Wenn weiter gesetzt wird

$$\frac{\partial z}{\partial x} = X = f_1(x, y) \quad \text{und} \quad \frac{\partial z}{\partial y} = Y = f_2(x, y),$$

so sieht man, daß das totale Differential  $dz$  die Form <sup>1</sup>

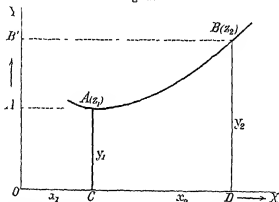
$$dz = Xdx + Ydy \quad (\text{Beispiel } dz = y^2 dx + 2xy dy)$$

annimmt. Gleichzeitig erkennt man aber, daß  $X$  und  $Y$  in diesem Falle die partiellen Differentialquotienten von  $z$  nach  $x$  resp  $y$  bedeuten. Es ist nun bekanntlich die Reihenfolge der Differentiation einer Funktion zweier unabhängig Veränderlicher gleichgültig und es gilt somit:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

Hat man also einen Ausdruck von der Form  $Xdx + Ydy$ , so wird man zunächst durch partielle Differentiation von  $X$  und  $Y$  in der an-

Fig 17



gegebenen Weise feststellen können, ob der gegebene Ausdruck ein totales Differential einer Funktion von zwei unabhängigen Veränderlichen  $x$  und  $y$  ist, da nur in diesem Falle Gleichheit von  $\frac{\partial X}{\partial y}$  und  $\frac{\partial Y}{\partial x}$  resultiert. Ist dies nun der Fall und will man das bestimmte Integral

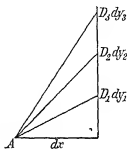
$$\int_A^B dz = \int_A^B Xdx + Ydy$$

berechnen, so wird es zweckmäßig sein, sich mit Chwolson die Verhältnisse geometrisch zu veranschaulichen



Da nach unserer Annahme  $z$  eine Funktion der beiden unabhängigen  $x$  und  $y$  ist, so gehört zu jedem Punkt der  $x, y$ -Ebene (Fig 17) ein ganz bestimmter Wert von  $z$ , den wir uns in diesem Punkt senkrecht nach oben (positiv) oder unten (negativ) aufgetragen denken. Die Endpunkte der  $z$ -Koordinaten ergeben dann eine bestimmte Fläche, deren Gesetz durch die Gleichung  $z = F(x, y)$  gegeben ist. Für den Punkt  $A$  hat  $z$  den Wert  $z_1 = F(x_1, y_1)$ , für  $B$  den Wert  $z_2 = F(x_2, y_2)$ . Geht man von irgend einem Punkt der Ebene, z. B.  $A$ , nach irgend einer Richtung, z. B.  $AD_1, AD_2, AD_3$ , wie dies Fig 18 zeigt, um ein kleines Stückchen weiter, so ändert sich natürlich der Wert von  $z$ . Je nachdem die Richtung des Gehens eine verschiedene ist, wird auch der zugehörige Wert von  $dx$  und  $dy$  verschieden sein. Da die beiden Größen  $x$  und  $y$  voneinander unabhängig sind, steht die Richtung, die eingeschlagen wird, ganz in unserem Beheben, es besteht kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen dem Wachstum von  $x$  und  $y$ . Da nun

Fig 18



$$dz = Xdx + Ydy$$

ist, wo  $X$  und  $Y$  durch den Punkt  $A(x_1, y_1)$  festgelegt sind, aber  $dx$  und  $dy$  mit der Wegrichtung variieren, so gehört also zu jeder unendlich kleinen durch  $A$  gelegten Strecke ein ganz bestimmtes mit ihrer Richtung variierendes  $dz$  (dessen Größe ja nicht durch die Länge der genannten Strecke gegeben ist!). Zu jeder unendlich kleinen Linie in der  $xy$ -Ebene gehört also ein  $dz$ -Wert. Gehen wir nun z. B. nach der in Fig 17 gezeichneten Linie von  $A$  nach  $B$ , so bedeutet dies eine ganz bestimmte Aufeinanderfolge von  $dz$ -Werten. Ihre Summe muß aber notwendigerweise folgenden Wert zeigen

$$\int_A^B dz = \int_A^B (Xdx + Ydy) = z_B - z_A = F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1)$$

Bleiben wir bei derselben Form des Ausdruckes  $Xdx + Ydy$  (Beispiel  $dz = y^2 dx + 2xy dy$ ), gehen aber auf irgend einem anderen Weg von  $A$  nach  $B$ , so muß derselbe Wert für  $\int dz$  resultieren, da mit den Punkten  $A$  und  $B$  die Werte von  $z_B$  und  $z_A$  eindeutig festgelegt sind. Mit anderen Worten heißt dies, daß der Wert dieses bestimmten Integrals von  $A$  bis  $B$  vom Wege, auf dem wir von  $A$  nach  $B$  gehen, völlig unabhängig ist.

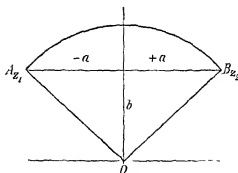
Um das bestimmte Integral rechnerisch zu ermitteln, nehmen wir

ugend einen beliebigen Weg zwischen  $A$  und  $B$  an, d. h. wir nehmen einen beliebigen Zusammenhang zwischen  $y$  und  $x$ , z. B.  $y = \varphi(x)$  an und eliminieren aus dem Ausdruck  $Xdx + Ydy$  sowohl  $y$  als auch  $dy$ . Wir erhalten so

$$\int_A^B dz = \int_A^B X dx + Y dy = \int_{x_1}^{x_2} \Phi'(x) dx = \Phi(x_2) - \Phi(x_1) = z_B - z_A$$

Wenn auch die Form der Funktionen  $\Phi'(x)$  und  $\Phi(x)$  mit der Annahme  $y = \varphi(x)$  variiert, so muß doch das Resultat, daß die Differenz der Funktionalwerte von  $\Phi(x)$  für die Punkte  $A$  und  $B$  davon völlig un-

Fig. 19



abhängig sein, welchen Weg wir von  $A$  nach  $B$ , d. h. welche Funktion  $y = \varphi(x)$  wir wählen, wie man leicht an folgenden Beispielen sieht

Es sei gegeben

$$dz = y^2 dx + 2xy dy$$

Dieser Ausdruck ist ein vollständiges Differential, denn es ist

$$\frac{\partial y^2}{\partial y} = 2y, \quad \frac{\partial(2xy)}{\partial x} = 2y$$

Also gehört zu jedem Punkt der  $xy$ -Ebene ein Wert von  $z$ . Die Summe  $dz$  zwischen den Punkten  $A(x_1 = -a, y_1 = b)$  und  $B(x_2 = +a, y_2 = b)$  ist nun unabhängig davon, ob wir von  $A$  nach  $B$  (Fig. 19) längs der geraden Linie  $AB$  oder der gebrochenen Linie  $AOB$  oder der Kreislinie  $AB$  oder irgend einer anderen gehen

1 Gerade Linie Gleichung  $y = b$

Somit  $dz = b^2 dx$ , da  $dy = 0$  ist und

$$\int_A^B dz = \int_{x_1}^{x_2} b^2 dx = b^2(x_2 - x_1) = b^2(a + a) = 2ab^2$$

2 Gebrochene Linie Gleichung  $y = -\frac{b}{a}x$ , resp.  $y = +\frac{b}{a}x$

Da also  $dy = -\frac{b}{a} dx$ , bzw.  $dy = \frac{b}{a} dv$  ist, so wird für

$$AO \quad dz = y^2 dx + 2xy dy = \frac{b^2}{a^2} x^2 dv + 2x^2 \frac{b^2}{a^2} dv,$$

$$dz = 3 \frac{b^2}{a^2} x^2 dx, \quad \int_{x_1}^{x_2} dz = \int_{x_1}^{x_2} 3 \frac{b^2}{a^2} x^2 dx = \frac{b^2}{a^2} (x_2^3 - x_1^3) = \frac{b^2}{a^2} a^3 = b^2 a,$$

da  $x_2$  den Wert Null hat

$$\text{Für } OB \text{ gilt } \int_{x_1}^{x_2} dz = b^2 a, \text{ Summe für } AO + OB = 2ab^2$$

### 3 Kreislinie

$$y^2 + x^2 = r^2 = a^2 + b^2, \quad y^2 = a^2 + b^2 - x^2, \text{ somit } dy = -\frac{x}{y} dx$$

Es wird daher

$$dz = y^2 dx + 2xy dy = (a^2 + b^2 - x^2) dx - 2x^2 \frac{dx}{y} = a^2 + b^2 - 3x^2 \frac{dx}{y}$$

$$\int dz = \int (a^2 + b^2 - 3x^2) \frac{dx}{y} = a^2 x + b^2 x - c^3$$

$$\int_{x_1}^{x_2} dz = 2a^3 + 2ab^2 - 2a^3 = 2ab^2$$

Daß das Integral eines vollständigen Differentials  $dz$  von  $A$  bis  $B$  vom Wege unabhängig ist, sieht man beispielsweise für das Differential  $dz = y dx + x dy = d(xy)$  auf den ersten Blick aus Fig. 17. Der Wert der Funktion  $z = xy$  für  $A(x_1, y_1)$  ist durch die Fläche  $AA'OC$ , für  $B(x_2, y_2)$  durch die Fläche  $BB'OD$ , die Differenz durch  $A'ACDBB'$ , unabhängig von der Form der Kurve  $AB$ , dargestellt.

Es muß noch hervorgehoben werden, daß langs einer geschlossenen Kurve natürlich der Wert des Integrals

$$\int_{x_1 y_1}^{x_2 y_2} dz = \int_{x_1 y_1}^{x_2 y_2} X dx + Y dy$$

gleich Null ist, wenn  $dz$  ein vollständiges Differential ist.

Will man nicht das bestimmte Integral von  $dz$  bilden, sondern das allgemeine unbestimmte, so verfährt man, wie kurz wiederholt sei, folgendermaßen:

So wie nach S. 124

$$\frac{\partial z}{\partial x} = X = f_1(x, y)$$

aus  $z$  durch partielle Differentiation nach  $x$  bei konstantem  $y$  entsteht,

so erhält man aus  $\frac{\partial z}{\partial x}$  die Funktion  $z$ , wenn man bei konstantem  $y$  nach  $x$  integriert. Es gilt also

$$z = \int X dx + \text{Integr.-Konst} = \int X dx + f(y) = \int f_1(x, y) dx + f(y), \quad (\text{a})$$

wo die Integrationskonstante  $f(y)$  von  $x$  unabhängig sein muß, wohl aber noch eine Funktion von  $y$  sein darf. Setzt man  $\int X dx = \int f_1(x, y) dx = v$  und differenziert Gl (a) nach  $y$ , so erhält man

$$\frac{\partial z}{\partial y} = Y = f_2(x, y) = \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{df(y)}{dy},$$

also

$$\frac{df(y)}{dy} = Y - \frac{\partial v}{\partial y}$$

oder integriert

$$f(y) = \int \left( Y - \frac{\partial v}{\partial y} \right) dy + C,$$

wo die Konstante  $C$  nunmehr sowohl von  $x$  als  $y$  unabhängig ist. Die letzte Gleichung in Gl (a) eingesetzt gibt

$$z = \int X dx + \int \left( Y - \frac{\partial X dx}{\partial y} \right) dy + \text{Konst}$$

Wir wollen nun noch an einem Beispiel nach der Anweisung der letzten Gleichung eine derartige Integration vornehmen

Beispiel

$$dz = (3x^2 + 8xy)dx + (4x^2 + 3y^2)dy$$

$$\frac{\partial(3x^2 + 8xy)}{\partial y} = 8x, \quad \frac{\partial(4x^2 + 3y^2)}{\partial x} = 8x$$

$$X = 3x^2 + 8xy, \quad \int X dx = x^3 + 4x^2y, \quad Y = 4x^2 + 3y^2$$

$$\frac{\partial \int X dx}{\partial y} = 4x^2, \quad \int \left( Y - \frac{\partial \int X dx}{\partial y} \right) dy = \int (4x^2 + 3y^2 - 4x^2) dy = y^3$$

$$z = x^3 + 4x^2y + y^3 + C$$

β) Der Ausdruck  $Xdx + Ydy$  ist nicht das totale Differential einer Funktion zweier unabhängiger Veränderlicher  $x$  und  $y$

Ist

$$\frac{\partial X}{\partial y} > \frac{\partial Y}{\partial x}$$

und nennt man wieder

$$Xdx + Ydy = dz \quad (\text{Beispiel } y^2dx + xydy = dz),$$

so kann jetzt  $z$  unmöglich mehr als eine Funktion der beiden unabhängigen Variablen  $x$  und  $y$  dargestellt werden

Man kann nun nicht mehr davon reden, daß jedem Punkt der  $xy$ -Ebene, d. h. jeder beliebigen Kombination von  $x$  und  $y$  ein bestimmter Wert von  $z$  entspricht, während dies bei dem totalen Differential  $Xdx + Ydy$ , welches auch im übrigen seine Form sein mag, stets gilt. Dagegen gilt auch hier, daß zu jeder unendlich kleinen Strecke in der  $xy$ -Ebene eine ganz bestimmte unendlich kleine Größe

$$dz = Xdx + Ydy$$

gehört, welches auch im übrigen die Form des letzteren Ausdruckes sein mag

Denn der Anfangspunkt der kleinen Strecke repräsentiert ein bestimmtes  $x, y$  und die Richtung der Strecke ein bestimmtes  $dx$  und  $dy$ , so daß  $dz$  völlig festgelegt ist. In dem Ausdruck für  $dz$  sind  $x$  und  $y$  völlig unabhängig.

Gehen wir nun in der  $xy$ -Ebene von dem Punkte  $A(x_1, y_1)$  langs einer bestimmten Kurve

$$y = f(x)$$

nach dem Punkt  $B(x_2, y_2)$ , und zerlegen wir die Kurve in ihre Elemente, so entspricht jedem Element ein bestimmter  $dz$ -Wert, dessen Größe jedoch ja nicht durch die Länge des Kurvenelementes gegeben ist, sondern immer nach dem Ausdruck des nicht vollständigen Differentials

$$dz = Xdx + Ydy$$

zu bilden ist. Bilden wir nun die Summe aller dieser  $dz$ -Werte von  $A$  bis  $B$ , so erhalten wir

$$\int_A^B dz = \int_A^B Xdx + Ydy$$

und indem wir in diesem Ausdruck  $y$  und  $dy$  vermittle der Gleichung  $y = f(x)$  durch  $x$  ausdrücken, bekommen wir

$$\int_A^B dz = \int_A^B Xdx + Ydy = \int_{x_1}^{x_2} F'(x) dx = F(x_2) - F(x_1) = z.$$

Bleiben wir nunmehr bei demselben Ausdruck für  $dz$

$$dz = Xdx + Ydy \quad (\text{Beispiel } dz = y^2 dx + xy dy)$$

und gehen jetzt von  $A$  auf einer anderen Kurve nach  $B$

$$y = \varphi(x)$$

und bilden wieder die Summe

$$\int_A^B dz,$$

so bekommen wir einen völlig anderen Wert als früher, wie man leicht an einem Beispiel sieht

• Gehen wir (Fig 19) in der  $xy$ -Ebene von  $A(x = -a, y = b)$  nach  $B(x = +a, y = b)$  einmal längs der geraden Linie  $AB$ , das zweite Mal längs der gebrochenen Linie  $AOB$  und bilden zu  $B$  die Summe der Werte

$$\int_A^B dz = \int_A^B y^2 dx + xy dy, \quad "$$

so erhalten wir Folgendes

1 Gerade Linie Gleichung

$$y = b, \text{ also } dz = b^2 dx \text{ und } \int_{x_1}^{x_2} b^2 dx = 2ab^2$$

2 Gebrochene Linie  $AOB$  Gleichung

$$y = -\frac{b}{a} x, \quad y = +\frac{b}{a} x$$

$$\text{Für } AO, \quad dz = y^2 dx + xy dy = \frac{b^2}{a^2} x^2 dx + x^2 \frac{b^2}{a^2} dx = 2 \frac{b^2}{a^2} x^2 dx$$

$$\text{und } \int_{x_1}^{x_2} 2 \frac{b^2}{a^2} x^2 dx = \frac{2}{3} \frac{b^2}{a^2} a^3 = \frac{2}{3} ab^2,$$

da  $x_2$  gleich Null ist

Für

$$OB \quad \int_{x_1}^{x_2} y^2 dx + xy dy = \frac{2}{3} ab^2, \text{ daher für } AO + OB \quad \int_A^B dz = \frac{4}{3} ab^2$$

Die Summe  $\int_A^B dz$  ist also jetzt nicht auf beiden Wegen die gleiche

Da  $z$  jetzt nicht mehr als eine Funktion der beiden unabhängig Veränderlichen  $x$  und  $y$  angesehen werden kann, so entspricht eben jetzt dem Punkte  $A$  bzw  $B$  nicht mehr ein bestimmter Funktionalwert  $z_A$  bzw  $z_B$ ,

sondern das Integral  $z = \int_A^B dz$  ist als eine Summe einer ganz bestimmten

Reihe unendlich kleiner Größen aufzufassen, welche mit dem Wege, längs dessen der Ausdruck  $\int_A^B X dx + Y dy$  gebildet wird, in ihrem Werte

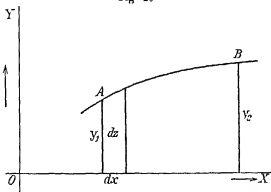
variiert. Demnach ist auch der Wert des Ausdruckes  $X dx + Y dy$  längs einer geschlossenen Linie nicht Null, sondern im allgemeinen davon verschieden.

Wir stoßen hier auf einen fundamentalen Unterschied zwischen

unendlich kleinen Größen, die wir auch in ihrer Bezeichnung äußerlich unterscheiden wollen<sup>1)</sup> Wir verstehen unter der mit einem Differentialzeichen  $d$  versehenen Größe  $dx$  eine unendlich kleine Zunahme von  $x$ , dagegen unter der mit dem Diminutivzeichen  $\tilde{d}$  versehenen Größe  $\tilde{d}z$  eine unendlich kleine Größe, die sich nicht als Zunahme einer Größe  $z$  auffassen läßt. Daher gibt  $dx$  integriert  $x_2 - x_1$ , dagegen  $\tilde{d}z$  integriert  $z$ . Unsere oben vollkommenste Größe  $dz$  ist also unter I ein Differential, dagegen unter II ein Diminutiv<sup>2)</sup>.

Wir wollen uns übrigens noch die Eigenschaften des  $\int \tilde{d}z$  in einem einfachen Falle geometrisch veranschaulichen. Hat  $z$  B. den allgemeine Ausdruck  $dz = Xdx + Ydy$  die spezielle Form  $dz = ydx$ , wo  $X = y$

Fig. 20



und  $Y = 0$  gesetzt ist und wollen wir die  $dz$ -Werte langs der Kurve  $AB$  (Fig. 20), für welche die Gleichung  $y = f(x)$  gelten soll, summieren, so können wir die Größe  $z$  leicht geometrisch darstellen.

Es stellt dann die Größe  $dz = ydx$  ein Flächenelement und

$$z = \int_A^B \tilde{d}z = \int_A^B y dx = \int_{x_1}^{x_2} y dx$$

den Inhalt der Fläche dar, die von der Kurve  $AB$ , den beiden Ordinaten  $y_1$  und  $y_2$  sowie von der Abszissenachse begrenzt wird. Der Flächeninhalt  $z$  ist, wie wir sehen, durchaus von der Gestalt der Kurve  $AB$  bzw. der Form der Funktion  $y = f(x)$  abhängig.

Zusammenfassend können wir sagen:

Sind die Ausdrücke  $dz = Xdx + Ydy$  totale Differentiale einer

<sup>1)</sup> Ansehn für Einheiten und Formelgrößen (AEF), ZS f. Elektrochem. 18, 398 (1912).

<sup>2)</sup> Das heißt eine aus einer endlichen Größe durch fortwährende Verkleinerung entstehende unendlich kleine Größe.

Funktion zweier unabhängig Veränderlicher  $x$  und  $y$ , so ist das Integral zwischen  $A$  und  $B$  vom Weg unabhängig und bei einer geschlossenen Linie gleich Null, sind die Ausdrücke  $Xdx + Ydy$  keine totalen Differentiale einer Funktion zweier unabhängig Veränderlichen, so ist das Integral zwischen  $A$  und  $B$  vom Weg abhängig und bei geschlossener Linie im allgemeinen von Null verschieden.

## 9. Anwendung des ersten Hauptsatzes auf unendlich kleine Zustandsänderungen

Wenn wir eine bestimmte Masse eines physikalisch und chemisch homogenen Stoffes haben, d. h. also eine große Zahl von gleichartigen Molekülen einer und derselben Form (gasförmig, flüssig oder fest), so ist sein Zustand für unsere thermodynamischen Betrachtungen durch die drei Zustandsgrößen, Druck, Volumen und Temperatur, charakterisiert. Von einer Bewegung der endlichen Stoffmasse als eines Ganzen, von ihrem magnetischen und elektrischen Verhalten usw. sehen wir hierbei natürlich ab. Diese Umstände sind durch die erwähnten drei Zustandsgrößen nicht mit bestimmt. Sowie die idealen Gase einer Zustandsgleichung  $pV = nRT$  aufweisen, in der für eine bestimmte Stoffmasse die drei variablen Zustandsgrößen untereinander und mit konstanten Größen verknüpft auftreten, so gelten auch für reale Gase sowie für flüssige und feste Körper analoge, mehr oder minder komplizierte Zustandsgleichungen, in denen die drei Zustandsgrößen mit einer kleineren oder größeren Zahl von Stoffkonstanten vorkommen. Wir werden im Laufe dieses Werkes mehrere solche Zustandsgleichungen kennen lernen. Infolge des Vorhandenseins einer solchen Zustandsgleichung ist der Zustand einer bestimmten homogenen Stoffmasse im thermodynamischen Sinne schon durch zwei Zustandsgrößen eindeutig gegeben, da die dritte sich aus der Zustandsgleichung berechnen läßt —

Wir wollen nun einige wichtige, auf dem ersten Hauptsatz fußende Betrachtungen anstellen, die unendlich kleine Zustandsänderungen einer physikalisch und chemisch homogenen Stoffmasse (bzw. Körpers) betreffen und zwar wollen wir die drei in Gl. (39) angegebenen Größen, Änderung der Gesamtenergie  $U$ , ausgetauschte Arbeit  $a$  und ausgetauschte Wärme  $Q$ , der Reihe nach betrachten. Wir nehmen für die folgenden Betrachtungen das Vorzeichensystem an, welches allen Energieaustausch vom Standpunkt des Systems weitet<sup>1)</sup>

Wenn wir im folgenden von der gesamten Energie  $U$  eines physikalisch und chemisch homogenen Körpers sprechen, so denken wir hier nur an seinen mechanisch-thermischen Energieinhalt. Wir sehen also

<sup>1)</sup> Also nicht das egoistische Vorzeichensystem<sup>1)</sup>



von der kinetischen Energie einer etwa vorhandenen Bewegung des Körpers als Ganzen und ebenso von seiner magnetischen und elektrischen Energie ab und verstehen unter seiner Gesamtenergie  $U$  nur die Summe aus der kinetischen Energie seiner Molekular- und Atombewegungen (Wärmegehalt) sowie seine potentielle Energie, die infolge von Kräften zwischen seinen Molekülen bzw. Atomen in ihm steckt<sup>1)</sup> Da nach dem ersten Hauptsatz die Gesamtenergie eines Körpers durch seinen Zustand eindeutig festgelegt ist, so ist auch die eben definierte Größe  $U$  durch zwei von den drei Zustandsgrößen ( $p$ ,  $v$  und  $T$ ) eindeutig festgelegt. Bezeichnen wir diese zwei beliebig aus den dreien gewählten Zustandsgrößen mit  $x$  und  $y$ , so können wir die Forderung des ersten Hauptsatzes auch durch die Gleichung

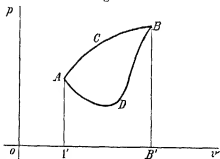
$$U = f(x, y) \quad (44)$$

ausdrücken, wo  $f$  das Funktionszeichen ist. Veranschaulichen wir uns die verschiedenen Zustände des betrachteten Körpers  $A$   $B$  durch ein  $p$ - $v$ -Koordinatensystem (Fig 21), so entspricht jedem Punkt der  $p$ - $v$ -Ebene ein bestimmter Wert von  $U$ , dem Gesamtenergiegehalt des Körpers. Nehmen wir eine unendliche, kleine Zustandsänderung, d. h. eine gleichzeitige Änderung der beiden unabhängig Veränderlichen  $x$  und  $y$  mit dem Körper vor, so ist die Änderung seines Energiegehaltes  $dU$  durch Differentiation von Gl (44) zu erhalten

$$dU = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy = X dx + Y dy$$

Wir sehen, daß  $dU$  ein totales Differential einer Funktion von zwei unabhängig Veränderlichen  $x$  und  $y$  ist. Es zeigt auch alle Merkmale eines solchen totalen Differentials. Wählen wir  $x$   $B$   $p$  und  $y$   $v$  als die unabhängig Veränderlichen  $x$  und  $y$  und gehen mit dem Körper einmal auf dem Wege  $A C B$ , ein zweites Mal auf dem Wege  $A D B$  von  $A$  nach  $B$ , so ist die Größe  $\int_A^B dU$  in beiden Fällen die gleiche. Machen

Fig 21



<sup>1)</sup> Während in Gl (39) der Buchstabe  $U$  eine endliche Änderung der Gesamtenergie bedeutet, also eigentlich  $\Delta U$  geschrieben werden sollte, bedeutet in den folgenden Erörterungen  $U$  den gesamten Energiegehalt.

wir mit dem Körper einen Kreisprozeß durch, so hat die Größe  $\int_A^A dU$  den Wert Null. Ganz anders verhält es sich aber mit den beiden anderen bei Zustandsänderungen ausgetauschten Energiemengen ( $a$  und  $Q$ ).

Für unendlich kleine Zustandsänderungen können wir den ersten Hauptsatz analog Gl (39) in der Form

$$dU = \bar{d}a + \bar{d}Q \quad (45)$$

schreiben, da wir gleich sehen werden, daß die ausgetauschten Arbeits- und Wärmemengen keine Differentiale, sondern Diminutive sind. Die Gl (45) besagt, daß die Summe der unendlich kleinen, mit richtigen Vorzeichen versehenen ausgetauschten Arbeits- und Wärmemengen bei unendlich kleinen Zustandsänderungen eines Körpers gleich dem totalen Differential seiner Gesamtenergie ist. Dieser Satz gilt für reversible und irreversible, isotherme und nicht isotherme Vorgänge<sup>1)</sup>. Wir betrachten nunmehr bei Einteilung der Größe  $\bar{d}a$  im folgenden nur solche unendlich kleinen Vorgänge, bei denen die Arbeitsleistung in der Überwindung eines gleichmäßig auf dem Körper lastenden Druckes  $\pi$  über ein unendlich kleines Volumen  $dv$  besteht, wo also  $\bar{d}a$  gleich  $\pi dv$  ist<sup>2)</sup>.

Für die weitere Einteilung müssen wir unterscheiden zwischen reversiblen und irreversiblen unendlich kleinen Zustandsänderungen. Ist die unendlich kleine Zustandsänderung reversibel, so schreiben wir anstatt  $\bar{d}a$  das Symbol für die maximale Arbeit  $\bar{d}A$ , welche Größe gleich  $-p dv$  ist. Hier bedeutet  $p$  den aus der Zustandsgleichung folgenden Druck des Körpers, das Minuszeichen ist zu setzen, weil in unserem gewählten Vorzeichensystem einer positiven Volumvergrößerung  $dv$  eine negativ gewertete, vom Körper geleistete Arbeit entspricht. Es gilt demgemäß für eine unendlich kleine reversible Zustandsänderung des Körpers

$$dU = \bar{d}A + \bar{d}Q = -p dv + \bar{d}Q \quad (46)$$

Der Ausdruck  $\bar{d}A = -p dv$ , in dem  $p$  und  $v$  die zwei voneinander unabhängigen Variablen sind, hat ebenfalls die allgemeine Form  $Xdx + Ydy$ , wo  $dy$  gleich Null,  $x$  gleich  $v$  und  $X$  gleich  $-p$  gesetzt ist. Wir haben es aber bei  $\bar{d}A$  mit keinem totalen Differential, sondern mit einem Diminutiv zu tun, wie ein Blick auf Fig 21 lehrt. Gehen wir mit unserem

Körper reversibel von  $A$  über  $C$  nach  $B$  und bilden die Summe  $\int_A^B p dv$ ,

<sup>1)</sup> Falls wir bei  $U$  die kinetische Energie der Gesamtbewegung des Körpers, sowie seine magnetische und elektrische Energie berücksichtigen und wir dies auch bei  $A$  tun, so gilt die Gl (45) ganz allgemein für alle physikalischen und chemischen Vorgänge.

<sup>2)</sup> Bei vorkommenden magnetischen und elektrischen Arbeit sind natürlich andere Ausdrücke für  $\bar{d}a$  zu bilden.

so bekommen wir einen anderen Wert, als wenn wir diese Summe von  $A$  über  $D$  nach  $B$  bilden. Sie hat das erste Mal den Wert des Flächeninhaltes von  $A'ACBB'$ , im zweiten Falle den von  $A'ADBB'$ .

Da  $\int_A^B \bar{\alpha} A$  numerisch gleich dem negativ genommenen eben genannten

Flächeninhalt ist, sieht man, daß  $\int_A^B \bar{\alpha} A$  vom Wege abhängt, also ein

Diminutiv ist. Führen wir mit dem Körper einen reversiblen Kreisprozeß durch, indem wir ihn die Zustände in der Richtung  $ACBDA$  passieren lassen, so ist der Flächeninhalt von  $ACBDA$  numerisch gleich

dem negativ genommenen Ausdruck  $\int_A^A \bar{\alpha} A$ , er ist also, wie es für ein

Diminutiv charakteristisch ist, nicht gleich Null.

Wenn die unendlich kleine Zustandsänderung eine irreversible ist, der Körper sich z. B. über das unendlich kleine Volumen  $dv$  unter Überwindung eines auf ihm lastenden Druckes  $\pi$  ausdehnt, der kleiner ist als sein aus der Zustandsgleichung folgender Eigendruck  $p$ , so ist die geleistete Arbeit  $\pi dv$ . Da der Druck  $\pi$  bei verschiedenen reversiblen Zustandsänderungen um alle beliebigen Werte kleiner als  $p$  sein kann, also bei unendlich vielen aufeinanderfolgenden,

unendlich kleinen reversiblen Zustandsänderungen die Summe  $\int_A^B \pi dv$

alle möglichen Werte haben kann, ersieht man auch für die reversiblen Fälle, daß  $\bar{\alpha} a$  ein Diminutiv ist.

Was nun endlich noch die Größe  $\bar{\alpha} Q$  von Gl. (46) anlangt, so sieht man leicht, daß auch sie sich in allen reversiblen und irreversiblen Fällen als ein Diminutiv darstellt. Aus Gl. (46) folgt ja die Gleichung

$$\bar{\alpha} Q = dU - \bar{\alpha} a \quad (46a)$$

Da  $dU$  und  $\bar{\alpha} a$  sich auf die Form  $Xdx + Ydy$  bringen lassen, muß dies auch von der Größe  $\bar{\alpha} Q$  gelten. Da weiter  $dU$  ein vollständiges Differential ist,  $\bar{\alpha} a$  aber nicht, so kann auch  $\bar{\alpha} Q$  nur ein Diminutiv sein. Dementsprechend variiert die von dem Körper beim reversiblen oder irreversiblen Übergang von Zustand  $A$  in Zustand  $B$  (Fig. 21) ausgetauschte Warmemenge mit dem Wege und sie ist daher bei einem Kreisprozeß nicht gleich Null.

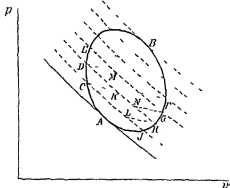
## 10. Begriff der Entropie eines physikalisch- und chemisch-homogenen Körpers.

Wir wollen nunmehr mit einem beliebigen physikalisch- und chemisch-homogenen Körper einen beliebigen umkehrbaren thermodynamischen

schen Kreisprozeß vollführen<sup>1)</sup> und uns diesen in einer  $p$ - $v$ -Ebene graphisch veranschaulichen (Fig 22)

Wir lassen den Körper von beliebigem Formatt in reversibler Weise der Reihe nach die Zustände  $A, C, D, E, B, F, G, H, I, A$  durchlaufen, wobei er verschiedene Werte von  $p$ ,  $v$  und  $T$  aufweist. Für jeden Körper jeder Formatt (gasförmig, flüssig, fest) existieren nun, ebenso wie für ideale Gase, Zustandskurven, die die  $p$ - $v$ -Werte für isotherme und adiabatische Zustandsänderungen verknüpfen. Wir zeichnen uns unendlich viele, unendlich nahe Adiabaten des Körpers, welche die Kreisprozeßkurve schneiden [ $CI, DH, EG$  usw.]. Die beiden äußersten Adiabaten seien die in  $A$  und  $B$  die Kreisprozeßkurve tangierenden. Außerdem zeichnen wir uns eine Schar von Isothermenstücken, wie  $CK,$

Fig 22



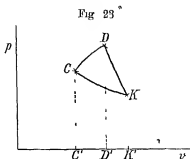
$DM, LH, NG$  usw. zwischen den Adiabaten ein, welche Isothermen natürlich weniger steil als die Adiabaten verlaufen. Wir können nunmehr unseren endlich reversiblen Kreisprozeß durch unendlich viele unendlich kleine reversible Kreisprozesse ersetzen. Wir lassen den Körper seine Zustandsänderungen in der folgenden Weise durchlaufen: Wir bringen ihn von  $A$  nach  $C$ , von  $C$  langs der Adiabate nach  $I$ , von  $I$  langs derselben Adiabate

wieder nach  $C$  zurück, von  $C$  nach  $D$ , von  $D$  langs der Adiabate nach  $H$ , von  $H$  auf derselben Adiabate zurück nach  $D$ , von  $D$  nach  $E$  usw., bis wir in  $B$  anlangen. Von  $B$  führen wir endlich den Körper über  $F, G, H, I$  nach  $A$  zurück. Die umkehrbaren Hin- und Hergänge langs der Adiabaten heben sich in ihrem Effekt völlig auf. Da bei den übrig bleibenden Teilen des eben geschilderten Ersatzkreisprozesses alle Teile des ursprünglichen Kreisprozesses umkehrbar durchlaufen werden und es im Effekt auf die Reihenfolge des Durchlaufens der einzelnen Zustandsänderungen nicht ankommt, so können wir für unsere Zwecke den ursprünglichen Kreisprozeß durch die unendlich vielen, unendlich kleinen Kreisprozesse  $CDHIC, DEGHD$  usw. ersetzen. Jeden einzelnen dieser unendlich kleinen Kreisprozesse können wir aber wieder durch einen anderen unendlich kleinen Kreisprozeß ersetzen, z. B.

<sup>1)</sup> Der oben angeführte Kreisprozeß stammt von G. Zeuner, Mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl., Leipzig 1866; R. Clausius hat ihn in seine Mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl., S. 47 (1876), übernommen.

den Kreisprozeß  $CDHIC$  durch  $CKHLC$  usw., wie wir gleich zeigen werden

Zu diesem Zwecke veranschaulichen wir uns die Zustandsänderungen langs  $CDK$  nochmals durch eine eigene vergrößerte Zeichnung (Fig 23) und betrachten die Vorgänge etwas genauer. In Fig 23 ist  $CK$  das Isothermenstück,  $DK$  das Adiabatenstück und  $CD$  das Stück des ursprünglichen Kreisprozesses. Lassen wir den Körper seinen Zustand langs  $CD$  reversibel verändern, so nimmt er von einem Reservoir, dessen Temperatur nur unendlich wenig von seiner eigenen verschieden ist, eine unendlich kleine Wärmemenge  $\delta Q_2$  auf, seine gesamte Energie ändert sich um  $\delta U_2$ , die von ihm nach außen geleistete



Arbeit  $\delta A_2$  ist durch das Flächenstück  $CC'DD$  repräsentiert. Lassen wir den Körper seinen Zustand zuerst langs  $CD$ , dann langs der Adiabate  $DK$  verändern, so ist die aufgenommene Wärme ebenfalls  $\delta Q_2$ , da langs der Adiabaten kein Wärmeaustausch stattfindet. Die Änderung der Gesamtenergie sei  $\delta U_1$ , die geleistete Arbeit  $\delta A_2'$  ist durch die Fläche  $CC'K'KD$  repräsentiert. Lassen wir endlich den Körper seinen Zustand langs der Isotherme  $CK$  verändern, so muß die Änderung seiner Gesamtenergie wieder, wie langs  $CDK$ , gleich  $\delta U_1$  sein, die aufgenommene Wärme ist  $\delta Q_2'$  und die geleistete Arbeit  $\delta A_2''$  ist gleich der Fläche  $CC'K'K$ . Nun sind alle Verhältnisse in Fig 23 übertrieben groß gezeichnet. Tatsächlich entspricht  $C'K'$  einer unendlich kleinen Größe  $dr$ . Wir müssen uns also  $C'K'$  zusammenschümpfend vorstellen, bis es eine unendlich kleine Größe wird. Die Größe  $CC'$  bleibt dagegen auch bei richtiger Dimensionierung der Zeichnung als Repräsentante des Druckes  $p$  eine endliche Größe. Der Flächeninhalt von  $CC'K'K = p \delta v$  wird dann eine unendlich kleine Größe erster Ordnung. Die Fläche  $CDK$ , die annähernd durch ein Dreieck ersetzt werden kann, wird bei richtiger Dimensionierung zu einer unendlich kleinen Größe zweiter Ordnung, da sie durch Multiplikation zweier unendlich kleiner Größen erhalten wird. Sie kann also neben  $CC'K'K$  vernachlässigt werden. Es muß dann gelten  $\delta A_2' = \delta A_2''$ . Wenden wir auf den unendlich kleinen Prozeß  $CDK$  und  $CK$  den ersten Hauptsatz (Gl 46) an, so gilt

$$\delta U_1 = \delta A_2' + \delta Q_2 \text{ und } \delta U_1 = \delta A_2'' + \delta Q_2'$$

Wegen Gleichheit von  $\delta A_2'$  und  $\delta A_2''$  müssen auch die Wärmemengen  $\delta Q_2$  und  $\delta Q_2'$  einander gleich sein. Der Prozeß  $CDK$  und der Pro-

zeß  $CK$  haben also thermodynamisch denselben Effekt. Wir können also, zu Fig. 22 zurückkehrend, die einzelnen Kreisprozesse  $CDHIC$  durch  $CKHLC$  usw. im Effekt ersetzen, da beide die Stücke  $CL$  und  $KH$  gemeinsam haben und  $CK$  bzw.  $HL$  den Stücken  $CDK$  und  $HIL$  äquivalent sind. Durch diese Substitution haben wir nun für die Betrachtung des beliebigen ursprünglichen reversiblen Kreisprozesses viel gewonnen. Die unendlich kleinen reversiblen Kreisprozesse  $CKHLC$ , die sich aus zwei Isothermenstücken und zwei Adiabatenstücken zusammensetzen, sind nämlich nichts anderes als unendlich kleine Carnotsche Kreisprozesse zwischen zwei Temperaturen, wie wir sie S. 97 ff. kennen gelernt haben. Längs  $CK$  wird eine unendlich kleine Wärmemenge  $\delta Q$ , aufgenommen (Temperatur  $T_2$ ), längs  $HL$  wird  $\delta Q_1$  abgegeben, längs  $KH$  und  $LC$  findet kein Wärmeaustausch statt. Die insgesamt durch den Kreisprozeß geleistete Arbeit wird durch die unendlich kleine Fläche  $CKHL$  repräsentiert. Nun gilt für einen endlichen reversiblen Carnotschen Kreisprozeß zwischen den Temperaturen  $T_2$  und  $T_1$ , wie wir sahen, die Proportion

$$Q_2 : Q_1 = T_2 : T_1,$$

wenn  $Q_2$  und  $Q_1$  absolute Größen ohne Vorzeichen sind. Nehmen wir in unserem Vorzeichensystem vom Kreisprozeßkörper aufgenommene Wärmemengen positiv, abgegebene negativ, so müssen wir schreiben

$$Q_2 - Q_1 = T_2 : T_1 \quad \text{oder} \quad Q_2 T_1 = - Q_1 T_2$$

Eine kleine Umformung ergibt.

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0 \quad . \quad (47)$$

Es ist klar, daß die analoge Gleichung

$$\frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_1}{T_1} = 0$$

auch für den unendlich kleinen reversiblen Carnotschen Kreisprozeß gelten muß. Wenn wir unsere sämtlichen unendlich vielen Carnotschen Kreisprozesse, aus denen unser ursprünglicher Kreisprozeß (Fig. 22) besteht, zusammenzählen, so gilt daher

$$\Sigma \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_1}{T_1} = 0$$

Man kann also für einen beliebigen reversiblen Kreisprozeß, den ein beliebiger, physikalisch und chemisch homogener Körper ausführt, folgenden Satz aussprechen. Bezeichnet man die unendlich kleinen, vom Körper während eines unendlich kleinen Teiles des Kreisprozesses reversibel, d. h. mit Wärmebehältern unendlich wenig verschiedener Temperatur ausgetauschten Wärmemengen mit  $\delta Q$ , zählt die vom Körper

aufgenommenen positiv, die abgegebenen negativ und dividiert jede einzelne durch die jeweilige beim Austausch herrschende Körpertemperatur (gleich Wärmebehältertemperatur), so gilt

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (48)$$

Daß für einen beliebigen irreversiblen Kreisprozeß, den der Körper ausführt,  $\int \frac{\delta Q}{T}$  nicht positiv sein kann<sup>1)</sup>, läßt sich weiter zeigen

Wir zeigen dies nur für den Fall, daß wenigstens der Wärmeaustausch des Körpers reversibel erfolgt, im übrigen aber jedes Stückchen des Kreisprozesses irreversibel durchlaufen wird. Wir nehmen also die jeweilige Temperatur des Körpers und die des eben berührenden Wärmebehälters als gleich an. Auch für den irreversiblen Wärmeaustausch zwischen Körper und Wärmebehälter, wo also infolge endlicher Temperaturdifferenz und also endlichen Temperaturgefalles im endlichen Körper die Temperatur des Körpers auf endliche Strecken unbestimmt wird, läßt sich nachweisen, daß  $\int \frac{\delta Q}{T}$  für den Kreisprozeß nicht

positiv sein kann. Es bedeutet dann  $T$  die jeweilige Temperatur des sehr groß gedachten Wärmereservoirs. Wir verweisen bezüglich dieses Falles auf O. D. Chwolson<sup>2)</sup> und wenden uns nun dem irreversiblen Kreisprozeß zu, bei dem wenigstens der Wärmeaustausch reversibel stattfindet.

Wenn der Körper die einzelnen Stückchen des irreversiblen Kreisprozesses durchläuft, tauscht er im allgemeinen in jedem Abschnitt Wärme und Arbeit aus. Aus welchen Wärme reservoirs wir die dem Körper reversibel zuzuführenden Wärmemengen  $\delta Q$  entnehmen, oder in welche wir sie abführen, ist für unsere Betrachtungen gleichgültig. Wir nehmen also an<sup>3)</sup>, daß wir alle dem Körper zuzuführenden Wärmemengen aus einem einzigen großen Reservoir der Temperatur  $\vartheta$  entnehmen und alle vom Körper abzuführenden Wärmemengen dem gleichen Reservoir einverleiben. Damit der Wärmeaustausch trotz endlicher Temperaturdifferenz zwischen Reservoir und Körper reversibel erfolgen kann, denken wir ihn uns mittels einer Hilfsgasmasse durchgeführt, die einen Carnotschen Kreisprozeß durchläuft, wobei die Rollen des Erwärmers und des Kühlers dem Reservoir und dem Kreisprozeßkörper zufallen. Wollen wir die Wärmemenge  $\delta Q$  dem Kreisprozeßkörper der Temperatur  $T$  reversibel aus dem Reservoir der Temperatur  $\vartheta$  zuführen, so

<sup>1)</sup> Vom Körper aufgenommene Wärme positiv, abgegebene negativ gezählt.

<sup>2)</sup> O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik Bd III, S. 494.

<sup>3)</sup> H. A. Lorentz, Lehrbuch der Physik Bd I, S. 397, Leipzig, J. A. Barth 1906.

muß in dem großen Reservoir eine positiv gerechnete Warmemenge  $\epsilon$  verschwinden, die sich aus der Proportion

$$\epsilon : dQ = \vartheta : T \text{ bzw. } \epsilon = \vartheta \frac{dQ}{T}$$

ergibt<sup>1)</sup> Für die im großen Reservoir auftretende Warmemenge  $\epsilon$  gilt dieselbe allgemeine Gleichung, wo jetzt  $dQ$  die aus dem Kreisprozeßkörper austretende Wärme ist. Es ist dann  $dQ$  und somit auch  $\epsilon$  negativ.

Hat der Körper den ganzen Kreisprozeß durchlaufen, so beträgt die Änderung des Wärmegehaltes des großen Reservoirs

$$\vartheta \Sigma \frac{dQ}{T}$$

Am Schluß des Kreisprozesses ist der Kreisprozeßkörper und die Hilfsapparate im ursprünglichen Zustand. Sie enthalten also keine Warmemengen des großen Reservoirs. Da der gesamte Wärmeaustausch mit der Außenwelt nur durch dieses Reservoir erfolgte, so haben andere Änderungen von Warmemengen als  $\vartheta \Sigma \frac{dQ}{T}$  nicht stattgefunden. Wärme

nun  $\Sigma \frac{dQ}{T}$  größer als Null, so würde Wärme aus dem Reservoir der Temperatur  $\vartheta$  verschwunden sein, die in mechanische Arbeit verwandelt sein müßte. Wir hätten dann ein Perpetuum mobile zweiter Art, das Wärme der Temperatur  $\vartheta$  ohne sonstige Änderungen in Arbeit verwandelte. Wir sehen also, daß  $\Sigma \frac{dQ}{T}$  jedenfalls Null oder kleiner als

Null sein muß. Daß für einen reversiblen Kreisprozeß  $\Sigma \frac{dQ}{T}$  gleich Null ist, haben wir bereits gesehen. Daß für einen irreversiblen

Kreisprozeß des physikalisch und chemisch homogenen Körpers  $\Sigma \frac{dQ}{T}$  kleiner als Null und nicht gleich Null ist, können wir nicht streng allgemein beweisen, es ist aber diese Zusatzannahme zu der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art in allen ihren Konsequenzen mit der Erfahrung in Uebereinstimmung. Dies gilt auch für alle jene irreversiblen Kreisprozesse, bei denen auch die Wärmezufuhr irreversibel ist. Wir können also für jeden beliebig irreversiblen Kreisprozeß eines physikalisch und chemisch homogenen Körpers die Gleichung aufstellen:

$$\Sigma \frac{dQ}{T} < 0 \quad (49)$$

<sup>1)</sup> Gleichzeitig treten infolge des Carnotschen Hilfsprozesses maximale Arbeiten auf.



Wir kehren nunmehr zu dem reversiblen Kreisprozeß bzw zu Gl (48) zurück. Führen wir unseren Kreisprozeßkörper reversibel von Zustand  $A$  in den Zustand  $B$  über, so ist

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \text{Konstant}, \quad (50)$$

d. h. der Wert des Integrals ist von dem Wege, auf dem wir von  $A$  nach  $B$  reversibel übergehen, unabhängig. Gehen wir nämlich von  $B$  nach  $A$  auf einem beliebigen Weg reversibel zurück, so ist ein geschlossener reversibler Kreisprozeß mit dem Körper durchlaufen, für welchen nach Gl (48) gilt

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Beide Integrale sind also gleich und haben nur entgegengesetztes Vorzeichen, womit unsere Behauptung erwiesen ist.

Aus der Tatsache, daß nach Gl (46) einerseits  $\frac{\delta Q}{T}$  bei einem reversiblen Vorgang gleich  $\frac{dU - \delta A}{T} = \frac{dU + p dv}{T}$  ist, also sich jedenfalls auf die allgemeine Form  $X dx + Y dy$  bringen läßt, sowie weiter aus den Tatsachen, daß  $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$  vom Wege unabhängig und

endlich  $\int_A^A \frac{\delta Q}{T}$  gleich Null ist, erkennen wir, daß  $\frac{\delta Q}{T}$  ein totales

Differential ist, daß es sich also als Zuwachs einer Funktion darstellen läßt<sup>1)</sup>. Diese Funktion, deren Differential  $\frac{\delta Q}{T}$  ist, nennt man nach R. Clausius die Entropie des (Kreisprozeß-)Körpers. Sie ist für jeden Zustand des Körpers eindeutig festgelegt. Bezeichnen wir die Entropie des Körpers mit dem Buchstaben  $S$ , so gelten die Gleichungen

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + p dv}{T} \quad (51)$$

und

$$\int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{dU + p dv}{T} = S_B - S_A, \quad (52)$$

<sup>1)</sup> Während also  $\delta Q$  ein Differentiel ist, ist  $\frac{\delta Q}{T}$  ein totales Differential.

wo  $S_B$  und  $S_A$  die eindeutig festgelegten Entropiewerte im Zustand  $B$  bzw.  $A$  sind. Man kann einen bestimmten Zustand des Körpers als Nullzustand ansehen, d. h. für ihn  $S = 0$  setzen, und von ihm aus alle Entropieänderungen berechnen. Wie man sieht, kommt jedem Körper in jedem Zustand ein bestimmter Entropiewert genau so zu wie ein bestimmter Wert von  $p$ ,  $v$ ,  $T$  oder  $U$ . Wir werden im folgenden, sowie im Laufe des ganzen Werkes mannigfach Gelegenheit haben, die wertvollen Eigenschaften dieser Zustandsfunktion zur Beschreibung physikalischer und chemischer Erscheinungen kennen zu lernen.

Wir haben nun feiner einen Umstand bei der Definition der Entropie genau zu beachten, nämlich den, daß in den Gl (51) und (52) unter  $\delta Q$  nur die Wärmemengen zu verstehen sind, die bei reversiblen Zustandsänderungen des Körpers ausgetauscht werden. Wir können also zur Verdeutlichung die Gl (51) und (52) schreiben

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU + p dv}{T} \quad (51a)$$

und

$$\int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_A^B \frac{dU + p dv}{T} = S_B - S_A, \quad (52a)$$

wo der Index *rev* uns darauf aufmerksam macht, daß die Wärmemengen  $\delta Q$  nur die bei reversiblen Zustandsänderungen auftretenden sind. Daß bei irreversiblen Zustandsänderungen ganz andere Wärmemengen  $\delta Q$  auftreten, sehen wir ohne weiteres, wenn wir uns z. B. vorstellen, daß der Körper sich in einen evakuierten Raum  $dv$  ausdehnt. Da dann  $\delta a = 0$  ist, so ergibt der für alle physikalischen und chemischen Vorgänge gültige erste Hauptsatz (Gl 46a) die Wärmemenge  $\delta Q_{rev} = dU - \delta a = dU$ , während für die reversible Zustandsänderung  $\delta Q_{rev} = dU + p dv$  ist<sup>1)</sup>.

Man hat sich nun sehr genau einzupragen, daß man die Änderung der Entropie, wenn ein Körper aus einem Zustand  $A$  in einen Zustand  $B$  übergeht, nur messen kann, wenn man ihn reversibel von  $A$  nach  $B$  überführt und den Wert des Ausdrucks

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S_B - S_A$$

<sup>1)</sup> Nur für den Fall, daß  $dv$  gleich Null ist, also kein Arbeitsaustausch stattfindet, wird auch bei irreversiblen Wärmeaustausch

$$dS = \frac{dU + p dv}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{\delta Q_{rev}}{T},$$

wo  $T$  die Körpertemperatur ist

rechnung ermittelt. Doch ändert sich jedesmal, wenn der Körper aus dem Zustand  $A$  in den Zustand  $B$  reversibel oder irreversibel übergeht, seine Entropie von dem ganz bestimmten Wert  $S_A$  in den ganz bestimmten Wert  $S_B$ .<sup>1)</sup> Durch den Ausdruck

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T},$$

den man bei irreversibler Überführung des Körpers von  $A$  nach  $B$  erhält und der unbestimmt ist, wird die Entropieänderung dagegen nicht gemessen, sondern in jedem Falle einzig und allein durch den Aus-

druck  $\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$  oder ebenso gut durch den Ausdruck  $\int_A^B \frac{dU + p dv}{T}$ ,

in dem man zur rechnerischen Ermittlung  $p$  vermöge der Zustandsgleichung als Funktion von  $T$  und  $v$  auszudrücken hat<sup>2)</sup> (s. w. u.) Während wir bei Messung der Entropieänderung durch den Ausdruck

$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$  zu beachten haben, daß die Zustandsänderung reversibel

erfolgt, brauchen wir hieran nicht zu denken, wenn wir rein rechnerisch den Ausdruck

$\int_A^B \frac{dU + p dv}{T}$  bilden, der numerisch stets die

Summe der Quotienten aus den Wärmemengen, die bei reversibler Leitung der Zustandsänderung auftrieten würden, und den zugehörigen Körpertemperaturen darstellt

## 11. Mögliche Entropieänderungen eines beliebigen gegen Wärmeaustausch isolierten Körpers.

Wir haben im letzten Abschnitt ganz allgemein gesehen, daß für eine unendlich kleine reversible Zustandsänderung eines Körpers die Gleichung gilt

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T},$$

und für eine endliche reversible Zustandsänderung

<sup>1)</sup> Sonst wäre die Entropie ja keine eindeutige Zustandsfunktion.

<sup>2)</sup> Genauer: siehe noch bei K. Fellenz, Physikalische Chemie der Gasreaktionen, S. 115 f., Leipzig, S. Hirzel 1913.

$$\int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S_B - S_A$$

Wir wollen nun allgemein zeigen, daß für eine unendlich kleine irreversible Zustandsänderung die Ungleichung gilt

$$\frac{\delta Q_{irr}}{T} < dS \quad (53)$$

und für eine endliche irreversible Zustandsänderung

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T} < S_B - S_A \quad (54)$$

Erfolgt in den reversiblen Prozessen wenigstens der Wärmeaustausch reversibel, so ist in Gl (53) und (54) unter  $T$  die für Wärmebehälter und Körper gleiche Temperatur zu verstehen, ist aber auch der Wärmeaustausch reversibel, also eine endliche Temperaturdifferenz zwischen Wärmebehälter und Körper vorhanden, so ist unter  $T$  in den Gl (53) und (54) stets die jeweilige Temperatur der Wärmereservoirs zu verstehen.

Die Richtigkeit der Gl (53) und (54) ergibt sich leicht, wenn wir mit dem Körper einen Kreisprozeß vollführen und zwar ihn zuerst von  $A$  nach  $B$  reversibel, dann von  $B$  nach  $A$  reversibel zurückführen. Für den im ganzen reversiblen Kreisprozeß muß dann nach Gl (49) gelten

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} < 0$$

oder

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} + S_A - S_B < 0$$

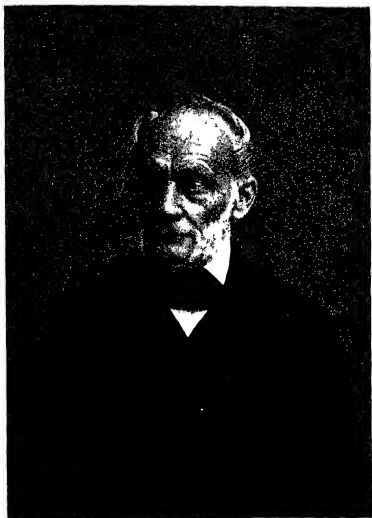
und endlich

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T} < S_B - S_A \quad (54)$$

Da  $A$  und  $B$  beliebig nahe liegen können, gilt auch

$$\frac{\delta Q_{irr}}{T} < dS \quad (53)$$

Wir stellen uns nun irgend einen physikalisch und chemisch homogenen Körper vor, der in einer adiabatischen Hülle stecken soll, d. h. in keinerlei Wärmeaustausch mit der Umgebung treten kann. Er



RUDOLPH CLAUISIUS



ist also in dieser Beziehung nach außen isoliert, kann aber sonst in reversibler oder irreversibler Weise mechanische Arbeit mit seiner Umgebung austauschen.

Es spiele sich nun an dem adiabatisch isolierten Körper irgend ein reversibler oder irreversibler Prozeß ab. Ist der Prozeß reversibel, so gilt die Gl (51a)  $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ . Da aber wegen der adiabatischen Isolation  $\delta Q_{rev} = 0$  ist, so ist die Änderung der Entropie in jedem Teilchen des reversibel adiabatischen Prozesses gleich Null. Ist der Prozeß irreversibel, so gilt Gl (53)  $\frac{\delta Q_{irr}}{T} < dS$ . Da auch hier wegen der Wärmeisolation  $\delta Q_{irr} = 0$  ist, so ist jedes einzelne  $dS$  beim irreversibel adiabatischen Prozeß größer als Null, also ist auch der ganze irreversibel adiabatische Prozeß mit einer Entropievermehrung verknüpft.

Wir sehen somit, daß ein adiabatisch isoliertes Körper seine Entropie bei allen Veränderungen nur konstant halten oder vermehren kann.

## 12. Begriff der Entropie eines Systems von Körpern.

Wir stellen uns nun ein adiabatisch isoliertes System aus beliebig vielen verschiedenen Körpern vor, die wir uns zunächst in einem Zustand unvermischt nebeneinanderliegend denken. Es wird dann nahelegend sein, die Summe der Entropien der einzelnen Körper als die Entropie des Systems anzusprechen. Wir denken uns hierbei die Entropie jedes einzelnen Körpers ermittelt, in dem wir ihn aus einem Zustand, dem wir die Entropie Null zuschreiben, in seinen jetzigen Zustand  $A$  reversibel überführen und dabei den Ausdruck

$$\int_0^A dS = \int_0^A \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

bilden, der, wenn wir von magnetischen und elektrischen Erscheinungen u dgl. absehen, identisch mit dem Ausdruck

$$\int_0^A \frac{dU + p dv}{T}$$

ist. Jedenfalls schreiben wir also dem System mit seinen unvermischten reinen Körpern ebenso wie einem einzelnen Körper eine bestimmte Entropie zu.

Wenn nun in dem adiabatisch isolierten System irgend eine physikalische oder chemische Veränderung sich abspielt, z. B. Vermischung

der Körper oder chemische Umsetzung, so werden wir mit Bezug auf diese Veränderungen einen Satz aufstellen, der dem für einen einzelnen adiabatisch isolierten Körper gültigen nachgebildet ist. Wir werden nämlich behaupten, daß auch die Entropie eines adiabatisch isolierten Systems von Körpern bei irgend welchen physikalischen oder chemischen Prozessen in oder an ihm entweder nur konstant bleiben kann (reversibler Prozeß) oder größer werden muß (irreversibler Prozeß)<sup>1)</sup>. Dieser außerordentlich wichtige Satz läßt sich für das adiabatisch isolierte beliebig zusammengesetzte System für alle denkbaren Veränderungen nicht allgemein beweisen, seine Konsequenzen sind aber bisher stets mit der Erfahrung in Übereinstimmung. Er ist ein Analogesatz zu dem für den einzelnen adiabatisch isolierten Körper gültigen und wird aus den Erfahrungen intuitiv erfaßt<sup>2)</sup>. Der allgemeine Satz von der Entropie des adiabatisch isolierten Systems gilt sowohl für den Fall des zugelassenen Arbeitsaustausches mit der Außenwelt als auch für den Fall, daß das System keinen Arbeitsaustausch mit der Außenwelt aufweist, also völlig isoliert ist. Wenn man bedenkt, daß man bei jedem beliebigen, auch sehr komplizierten physikalischen oder chemischen Vorgang durch Hineinbeziehen aller an ihm wesentlich beteiligten Körper das System für unsere Zwecke als ein nach außen abgeschlossenes betrachten kann, so leuchtet die vielseitige Verwendbarkeit des allgemeinen Entropieprinzips ein<sup>3)</sup>. Da die in Wirklichkeit im System vorkommenden Prozesse genau genommen alle irreversibel sind, also stets eine, wenn auch oft sehr kleine Entropiemehrung zur Folge haben, stellt sich uns der zweite Hauptsatz jetzt als das Prinzip von der Vermehrung der Entropie dar. — Wir haben endlich noch hervor, daß die oben gegebene Formulierung des Entropieprinzips nur gilt, wenn das System für jeden Vorgang so definiert wird, daß alle wesentlich an ihm beteiligten Körper als in dem System inbegriffen gedacht

<sup>1)</sup> Über die Grenzen dieses Satzes vgl. S. 101, Anm. 1 und das erste Buch.

<sup>2)</sup> M. Planck versucht in seiner *Thermodynamik*, 3. Aufl., S. 90–95 u. 101 einen allgemeinen Beweis dieses Satzes, vgl. dagegen O. D. Chwolson, *Lehrbuch der Physik* Bd. III, S. 483, 494 u. 514.

<sup>3)</sup> Wir wollen jedoch bemerken, daß die Ausdehnung der Gültigkeit des Entropieprinzips selbst auf das physikalisch-chemische Weltganze, geschweige denn auf alle Vorgänge im Universum eine Ueberschreitung der Grenzen der Naturwissenschaft bedeutet, die nicht vom naturwissenschaftlichen Standpunkt gewertet werden kann. Uebigens werden wir sehen, daß der Entropiesatz nicht einmal für alle uns bekannten physikalischen Erscheinungen gilt. Vgl. hierzu O. D. Chwolson, Hegel, Haeckel, Kosuth und das zwölfte Gebot, S. 61 ff., Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1906, sowie insbesondere E. v. Hartmann, *Die Weltanschauung der modernen Physik*, S. 16–74, Leipzig, H. Haacke 1902.



werden. Im anderen Falle gelten, wie wir gleich sehen werden, völlig andere Sätze.

Haben wir ein beliebig kompliziertes System, das gegen die Außenwelt nicht isoliert ist, sondern mit ihr in Wärme- und Arbeitsaustausch steht, so kommt auch ihm in jedem Zustand ein bestimmter Entropiewert zu und wir können seine Entropieänderungen bei irgend einem Vorgang durch folgende Betrachtungen finden. Wir denken uns das ganze System als in einem großen Wärmereservoir befindlich. Dieses große Wärmereservoir soll mit unserem System in Wärmeaustausch treten können<sup>1)</sup>, gegen die übrige Außenwelt aber adiabatisch isoliert sein. Es soll auch keinen Volumänderungen oder sonstigen Änderungen unterliegen. Für ein unendlich kleines Stückchen des Prozesses, der sich an unserem System abspielen soll, muß gelten

$$dS_0 + dS \geq 0, \quad (55)$$

wo  $dS_0$  die Entropieänderung des Reservoirs,  $dS$  die unseres Systems ist. Der Grund für Gl (55) liegt darin, daß unser System und das Reservoir ein nach außen adiabatisch abgeschlossenes Ganzes bilden, wobei das System aber noch beliebig mit der Umgebung Arbeit austauschen kann. Die Entropieänderung  $dS_0$  des Wärmereservoirs können wir leicht finden, wenn wir beachten, daß nach Gl (51) gelten muß

$$dS_0 = \frac{dU + p dv}{T} = \frac{dU}{T} = - \frac{\delta Q}{T}$$

Da das Reservoir keinen Volumänderungen unterliegt und da ferner die Abnahme seiner Gesamtenergie gleich der von unserem System aufgenommenen Warmemenge sein muß, erhellt die Richtigkeit der Gleichung. In ihr bedeutet  $T$  die Temperatur des Wärmereservoirs und das Minuszeichen stammt daher, daß wir  $\delta Q$  vom Standpunkt des Systems und nicht des Reservoirs zählen wollen<sup>2)</sup>. Es ist für die Gültigkeit von Gl (56) gleichgültig, ob die Warmemenge  $\delta Q$  zwischen Reservoir und System reversibel oder irreversibel ausgetauscht wird, da  $dv$  gleich Null ist<sup>3)</sup>. Setzen wir den Wert von  $dS_0$  in Gl (55) ein, so bekommen wir:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (56)$$

Das Gleichheitszeichen gilt dann, wenn der in dem gesamten Gebilde (Reservoir + System) sich abspielende Vorgang völlig reversibel ist, das Ungleichheitszeichen, wenn dies nicht der Fall ist. Wenn das Gleichheitszeichen gelten soll, haben wir uns also die Temperatur des Systems und Reservoirs gleich zu denken, aber auch den Vorgang in allen son-

<sup>1)</sup> Das System tauscht nur mit dem Reservoir Wärme aus.

<sup>2)</sup> Wir zählen also vom System aufgenommene Warmemengen positiv.

<sup>3)</sup> Siehe Anm 1, S 142.

stigen Details\* umkehrbar vorzustellen. Im Falle der Irreversibilität konnten wir die zwei Fälle unterscheiden, daß erstens nur der Vorgang im System irreversibel ist, dagegen wenigstens der Wärmeaustausch reversibel bleibt und zweitens, daß auch dieser Rest der Reversibilität einer Ungleichheit der Temperatur vom Reservoir und System Platz macht. Dieser letzte Fall interessiert uns nicht. Ist der physikalische oder chemische Vorgang in unserem System, der im übrigen beliebig kompliziert sein kann, reversibel, so gilt nach Gl (56) also für die Entropieänderung

$$dS = \frac{\bar{\alpha} Q_{rrr}}{T}, \quad (57)$$

wo  $T$  die Temperatur des Systems und Reservoirs ist. Da die Entropieänderung des Systems eine eindeutige Zustandsfunktion desselben ist und es gleichgültig ist, wobei es bei seiner reversibeln Zustandsänderung die Wärme nimmt oder wohin es sie abgibt, brauchen wir bei Gl (57) überhaupt nicht mehr an das große Wärmereservoir zu denken.

Wir können vielmehr allgemein sagen, daß für ein beliebiges nicht isothermes System von beliebig vielen Körpern die Entropieänderung beim Uebergang von Zustand  $A$  in Zustand  $B$  gemessen wird durch den Wert des Ausdrucks

$$\int_A^B dS = \int_A^B \frac{\bar{\alpha} Q_{rrr}}{T},$$

für den Fall, daß man die Zustandsänderung reversibel leitet<sup>1)</sup>. Doch sagt man, daß jedesmal, wenn das System, sei es reversibel oder irreversibel, aus dem Zustand  $A$  in den Zustand  $B$  übergeht, die Entropieänderung gleich der soeben angegebenen ist.

Wir betonen, daß man im allgemeinen die Entropieänderung des Systems  $dS = \frac{\bar{\alpha} Q_{rrr}}{T}$  nicht gleich  $\frac{dU + p dr}{T}$  setzen darf, wo  $dU$  die Änderung der Gesamtenergie des Systems,  $dr$  die Änderung des Gesamtvolumens und  $p$  und  $T$  die überall im System gleichmäßig angenommenen beiden Zustandsgrößen (Druck und Temperatur) bedeuten. Es gilt wohl stets die Gleichung

$$dS = \frac{\bar{\alpha} Q_{rrr}}{T} = \frac{dU - \bar{\alpha} A}{T}, \quad (58)$$

doch kann bei den uns interessierenden physikalischen und chemischen Prozessen  $\bar{\alpha} A$  im allgemeinen nicht gleich  $-p dr$  gesetzt werden, sondern ist durch Ausdrücke, die von Fall zu Fall zu bilden sind, zu ersetzen.

<sup>1)</sup> Also auch im jedes  $dT$  ein neues Wärmereservoir benutzt

Wurde man zu B die Änderung der Entropie eines zusammengesetzten Systems stets nach

$$dS = \frac{dU + pdr}{T}$$

bilden, so wurde die Entropieänderung eines nach außen abgegrenzten Gasgemisches, das noch nicht homogen ist, sondern sich eben durch Diffusion ausgleicht, gleich Null sein. Denn in jeder Phase dieses Diffusionsprozesses ist, wie wir vorausgreifend bemerken,  $dU$  gleich Null und ebenso  $dr$ , das wir voraussetzungsgemäß konstant halten. Wir würden dann auch schließen, daß wegen angeblicher Gültigkeit von  $dS = \frac{\delta Q_{irr}}{T} = 0$  auch  $\delta Q_{irr}$  gleich Null ist. Leiten wir den Diffusionsprozeß aber in geeigneter Weise (siehe später) reversibel, so sehen wir, daß  $\delta Q_{irr}$  nicht gleich Null ist. Wir müssen also  $dS$  aus Gl. (58) oder (57) ermitteln.

Für den Fall eines irreversiblen Prozesses an unserem nicht nach außen isolierten System, wo aber wenigstens Temperatur von System und Wärmereservoir gleich sind, folgt aus Gl. (56)

$$dS = \frac{\delta Q_{irr}}{T} + \Delta, \quad (59)$$

wo  $\Delta$  stets eine positive, unendlich kleine, von Fall zu Fall variiende Größe ist. Da es auch hier wieder gleichgültig ist, wobei das System die Wärme  $\delta Q_{irr}$  bezieht, können wir auch Gl. (59) aussprechen, ohne an das Wärmereservoir zu denken. Da nun nach dem ersten Hauptsatz gilt

$$\delta Q_{irr} = dU - \delta a,$$

wo  $dU$  die Änderung der Gesamtenergie des Systems und  $\delta a$  die ausgetauschte Arbeit ist, so können wir auch schreiben

$$dS = \frac{dU - \delta a}{T} + \Delta \quad (60)$$

Für den Fall, daß das System nur durch Volumänderungen bedingte Arbeiten austauscht und die Volumänderungen im Grenzfall reversibel erfolgen, geht Gl. (60) über in

$$dS = \frac{dU + p dv}{T} + \Delta \quad (61)$$

Hier bezieht sich  $\Delta$  auf irgend einen irreversiblen Teil des gesamten Prozesses, während in dem ersten Summanden, da  $p$  und  $T$  als eindeutige Funktionen von  $v$  und  $U$  aufgefaßt werden können, Änderungen des Volumens und der Gesamtenergie berücksichtigt sind<sup>1)</sup>. Denken

<sup>1)</sup> Der Ausdruck für  $dS$ , Gl. (61), eines Systems unterscheidet sich also durch  $\Delta$  von dem analogen Ausdruck für einen einzelnen Körper.

Wir uns nun das System von dem gleichen Anfangszustand in den gleichen Endzustand, das eine Mal unter reversibeln Änderungen von  $r$  und  $U$  sowie mit dem irreversibeln Prozeßteil  $\Delta$  übergehend, das zweite Mal unter reversibeln Änderungen von  $v$  und  $U$ <sup>1)</sup>, aber mit dem gleichen irreversibeln Prozeßanteil  $\Delta$  übergehend, so muß zur Wahrung der Eindeutigkeit der Entropiefunktion die Entropieänderung in beiden Fällen gleich sein. Die Gl (61) gilt also für die Entropieänderung eines Systems bei einem Prozesse, in dem nur ein mit Volumänderungen verknüpfter Arbeitsaustausch mit der Außenwelt auftritt, im übrigen können aber bei Gl (61) die Änderungen von  $v$  und  $U$  reversibel oder irreversibel sein und sich irreversible Prozeßanteile innerhalb des Systems abspielen. Die Gleichung

$$dS = \frac{dU + p dv}{T} \quad (62)$$

gilt für die Entropieänderung eines beliebig zusammengesetzten Systems nur dann, wenn bei dem betrachteten Vorgang nur ein mit Volumänderungen verknüpfter Arbeitsaustausch mit der Außenwelt stattfindet, wobei die Änderungen von  $v$  und  $U$  reversibel oder irreversibel stattfinden können, im übrigen aber der Prozeß in allen seinen Einzelheiten völlig reversibel sein muß.

Wir wollen nun noch eine wichtige Eigenschaft der Entropie hervorheben. Wir haben in Gl (61) gesehen, daß für solche unendlich kleine Prozesse, bei denen ein nur mit Volumänderungen verknüpfter Arbeitsaustausch mit der Außenwelt statthat, die Entropieänderung dargestellt wird durch

$$dS = \frac{dU + p dv}{T} + \Delta,$$

wo  $\Delta$  stets eine positive Größe ist.

Halten wir die Gesamtenergie des Systems, sowie sein Volumen konstant ( $dU = 0$ ,  $dv = 0$ ), so wird

$$(dS)_{U,v} = \Delta, \quad (63)$$

wo die Indices  $U$  und  $v$  andeuten sollen, daß diese Größen bei dem Prozeß konstant bleiben. Hält man also die Gesamtenergie und das Volumen des Systems konstant<sup>2)</sup>, so treten nur solche Veränderungen ein, die mit einer Vermehrung der Entropie verknüpft sind. Die

<sup>1)</sup> Es muß aber wenigstens bei dem irreversibeln Vorgang der Wert der drei Zustandsgrößen  $p$ ,  $v$ ,  $T$  für das System definiert bleiben. Bei irreversibeln Vorgängen, bei denen eine Zustandsgröße unbestimmt wird, läßt sich die Entropie mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsauffassung (siehe das erste Buch) in jedem Moment des Vorganges definieren.

<sup>2)</sup> Es findet also auch keinerlei Arbeitsaustausch statt.

Entropie des nach außen abgeschlossenen Systems strebt einem durch die Versuchsbedingungen vorgeschriebenen maximalen Werte zu, bei dessen Erreichung das System das unter den Versuchsbedingungen mögliche absolut stabile Gleichgewicht erlangt. Prozesse, die mit einer Verminderung der Entropie verknüpft sind ( $\Delta$  negativ), können laut Gl (63) in dem isolierten System nicht auftreten, Prozesse ohne Entropieänderung ( $\Delta = 0$ ), d. h. reversible Prozesse treten in natura nicht auf, sondern sind nur extrapolierte Grenzfälle und Prozesse, bei denen die Entropie des isolierten Systems noch wächst ( $\Delta$  positiv), können ebenfalls nicht auftreten, da voraussetzungsgemäß die Entropie ihren maximalen Wert bereits erreicht haben soll. Wir sehen also, daß der Maximalwert der Entropie und das absolute stabile Gleichgewicht des Systems unter den herrschenden Versuchsumständen zusammenfallen.

Alles, was bisher an unseren Ausführungen über die Entropiefunktion, die in den Händen eines geschickten naturwissenschaftlichen Rechners ein sehr geeigneter Führer durch die physikalischen und chemischen Erscheinungen ist, noch unklar geblieben ist, wird sich durch praktische Anwendungen im Laufe unserer Betrachtungen klären. Den Kern des Entropiebegriffs und damit den Kern des zweiten Hauptsatzes aber werden wir erst durch kinetische Betrachtungen voll erfassen (siehe weiter unten das erste Buch)<sup>1)</sup>

### 13. Freie Energie und thermodynamisches Potential.

Wir wollen nun noch zwei Funktionen kennen lernen, die von der Entropie abgeleitet sind und die ebenfalls gut zur Beschreibung von physikalischen und chemischen Vorgängen dienen können, nämlich die freie Energie und das thermodynamische Potential.

Der Begriff der freien Energie ist von H. v. Helmholtz<sup>2)</sup> geschaffen worden. Wir haben gesehen, daß für jeden beliebigen reversiblen oder irreversiblen physikalischen oder chemischen Vorgang in einem beliebigen System die Gl (60) gilt

$$dS = \frac{dU - \delta a}{T} + \Delta, \quad . \quad . \quad (60)$$

wo  $\Delta$  im Falle der Reversibilität Null, sonst aber stets eine positive Größe ist. Gl (60) können wir leicht umformen und schreiben

<sup>1)</sup> Bezüglich tieferen Eindringens in den Entropiebegriff sei nochmals auf die S. 83 genannte Literatur verwiesen.

<sup>2)</sup> H. v. Helmholtz, Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, herausgeg. von M. Planck in Ostwalds Klassikern Nr. 124, Leipzig, W. Engelmann 1902, Gesammelte Abhandlungen Bd. II, 968 (1883), Beil. Ber. 1882, 23, 825.

$$dS = \frac{dU - \bar{\alpha} a}{T} \geq 0$$

bzw.

$$TdS - dU + \bar{\alpha} a \geq 0$$

und endlich

$$dU - TdS \leq \bar{\alpha} a \quad (64)$$

Für den Fall, daß die Temperatur während des Vorganges konstant bleibt, kann man statt Gl (64) auch schreiben

$$d(U - TS) \leq \bar{\alpha} a, \quad (65)$$

da ja dann die Gleichung gilt

$$d(U - TS) = dU - TdS - SdT = dU - TdS$$

Die Gl (65) besagt also, daß die bei einem unendlich kleinen Stückchen eines isothermen und reversiblen Prozesses auf ein System geleistete Arbeit  $\bar{\alpha} a$  gleich der Zunahme der Funktion  $U - TS$  ist, wo  $U$  die Gesamtenergie des Systems und  $S$  seine Gesamtentropie ist. Die Gl (65) besagt weiter, daß für ein unendlich kleines Stückchen eines irreversiblen und isothermen Prozesses die auf das System geleistete äußere Arbeit größer als die Zunahme der Funktion  $U - TS$  ist. Gibt das System Arbeit nach außen ab, so ist bei Reversibilität des Prozesses die Abnahme der Funktion  $U - TS$  gleich der abgegebenen Arbeit, im Falle der Irreversibilität ist die Abnahme von  $U - TS$  kleiner (algebraisch genommen, absolut genommen aber größer), als die nach außen gegebene Arbeit.

Helmholtz nennt nun die Funktion  $U - TS$  die freie Energie  $F$  des fraglichen Systems und die Differenz zwischen der gesamten Energie des Systems  $U$  und der freien Energie  $F$  die gebundene Energie  $G$ , welche somit numerisch gleich  $U - (U - TS) = TS$  ist. Helmholtz zerlegt also die Gesamtenergie eines Systems in zwei Teile, die freie und die gebundene Energie.

Diese Zerlegung ist für isotherme Prozesse sehr gut brauchbar, wie man aus folgenden Überlegungen sieht.

Zunächst erkennt man, daß jedem System, welches definierte Zustandsgrößen aufweist, in jedem Zustand ein ganz bestimmter Wert an freier Energie und an gebundener Energie zukommt. Da sich  $U$  und  $S$  z. B. als eindeutige Funktionen von  $v$  und  $T$  auffassen lassen, ist auch  $F = U - TS$  durch  $v$  und  $T$  eindeutig bestimmt. Dasselbe gilt für  $G = TS$ .

Weitere wertvolle Eigenschaften der freien Energie  $F$  kann man für isotherme Prozesse aus dem aus (65) folgenden Ausdruck

$$dF \leq \bar{\alpha} a \quad (66)$$

erkennen Man kann die Aussage von Ausdruck (66) so auffassen, daß bei jedem isothermen Prozeß die ganze nach außen gegebene Arbeit auf Kosten der freien Energie zu setzen ist, und daß bei irreversiblen Verlauf ein Bruchteil, im Grenzfall der Reversibilität aber die ganze verschwindende freie Energie in Arbeit verwandelt wird, daß ferner eine Vermehrung der freien Energie des Systems bei einem isothermen Prozeß nur durch Leistung von Arbeit auf das System eintreten kann, wobei bei irreversiblen Verlauf nur ein Bruchteil, im reversiblen Grenzfall aber die ganze aufgewendete Arbeit als freie Energie erscheint Die Änderung der freien Energie eines Systems bei einem isothermen Vorgang ist also stets numerisch gleich der maximalen hierbei gewinnbaren oder der minimalen hierbei aufzuwendenden Arbeit

Die weitvollsten Eigenschaften der gebundenen Energie sind aus dem aus (64) folgenden Ausdruck

$$TdS \geq dU - \bar{\alpha}a$$

oder

$$dG \geq \bar{\alpha}Q \quad (67)$$

zu entnehmen

Wir sehen aus Ausdruck (67), daß bei einem isothermen irreversiblen Prozeß nur ein Bruchteil der vom System nach außen gegebenen Wärme aus der gebundenen Energie, im reversiblen Grenzfall aber die gesamte auftretende Wärme aus gebundener Energie entsteht, daß ferner bei Aufnahme von Wärme im irreversiblen Fall nur ein Bruchteil, im reversiblen Grenzfall aber die gesamte gebundene Energie aus der aufgenommenen Wärme entsteht, jedenfalls aber die gesamte aufgenommene Wärme zur Erhöhung der gebundenen Energie verwendet wird Die Änderung der gebundenen Energie eines Systems bei einem isothermen Vorgang ist also stets gleich der minimalen (latenten) Wärme desselben

Für nicht isotherme Prozesse verlieren die Begriffe der freien und der gebundenen Energie ihre Eignung zur übersichtlichen Beschreibung der Vorgänge

Da bei zugelassenen Temperaturänderungen die totale Änderung der freien Energie gegeben ist durch die Gleichung

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT,$$

so gilt bei Berücksichtigung von (64)

$$dF \leq \bar{\alpha}a - SdT, \quad (68)$$

welche Beziehung komplizierter als (66) ist

Ebenso gilt bei nicht isothermen Prozessen für die gebundene Energie nicht mehr der einfache Ausdruck (67), sondern ein kompli-

zierterer: Die totale Änderung der gebundenen Energie  $G$  ist gegeben durch

$$dG = d(TS) = TdS + SdT$$

Nun ist nach (64) und dem ersten Hauptsatz

$$TdS \geq dU - \bar{\alpha}Q \text{ bzw. } TdS \geq \bar{\alpha}Q$$

Somit gilt weiter

$$dG - SdT \geq \bar{\alpha}Q$$

und endlich

$$dG \geq \bar{\alpha}Q + SdT \quad (69)$$

Hat man einen reversiblen Prozeß, bei dem also das Gleichheitszeichen gilt und bei dem sich z. B. eine Temperaturerhöhung abspielt ( $dT$  positiv), so sieht man aus (68), daß nicht mehr alle dem System zugeführte Arbeit  $\bar{\alpha}Q$  zur Erhöhung der freien Energie dient, sondern nur  $\bar{\alpha}Q - SdT$ , und aus (69), daß nicht allein die zugeführte Wärmemenge  $\bar{\alpha}Q$ , sondern  $\bar{\alpha}Q + SdT$  zur Erhöhung der gebundenen Energie dient. Man kann die Sachlage so darstellen, als ob bei der Temperaturerhöhung  $dT$  die Menge  $SdT$  von freier Energie sich in gebundene verwandelt. — Daß die Begriffe freie und gebundene Energie bei nicht isothermen Vorgängen ihre Anschaulichkeit verlieren, ist z. B. auch aus einem reversibel adiabatischen, nicht isothermen Prozeß ersichtlich. Aus den Gleichungen

$$F + G = U \text{ und } dF + dG = dU = \bar{\alpha}Q + \bar{\alpha}A$$

folgt für  $\bar{\alpha}Q = 0$  die Gleichung:

$$dF + dG = \bar{\alpha}A$$

Die z. B. nach außen gegebene Arbeit stammt hier aus der freien und der gebundenen Energie.

Wir wollen nun noch eine wichtige Eigenschaft der freien Energie kennen lernen. Wir setzen in die Gleichung für das totale Differential der freien Energie

$$dF = dU - TdS - SdT$$

den aus Gl. (61) für den Fall eines ausschließlich mit Volumänderungen verknüpften Arbeitsaustausches folgenden Ausdruck

$$dU - TdS = p dv - T \Delta$$

ein, wodurch wir erhalten

$$dF = -p dv - SdT - T \Delta$$

Für konstant gehaltene Temperatur und konstant gehaltenes Volumen ( $dT = 0$  und  $dv = 0$ ) folgt hieraus:

$$(dF)_{T,v} = -T \Delta$$

Da  $\Delta$  stets positiv ist, sind in dem System nur Prozesse mit kleiner werdender freier Energie möglich. Wir erhalten also durch analoge



Überlegungen wie bei der Entropie den Satz, daß für ein beliebiges System von konstantem Volumen<sup>1)</sup> und konstanter Temperatur das absolute stabile Gleichgewicht und das Minimum an freier Energie zusammenfallen

Eine weitere zur Beschreibung von physikalischen und chemischen Vorgängen geeignete, von der Entropie abgeleitete Funktion ist, wie erwähnt, das thermodynamische Potential. Die Lehre vom thermodynamischen Potential wurde von F. Massieu<sup>2)</sup> (1832—1896), P. Duhem<sup>3)</sup> und insbesondere von J. W. Gibbs<sup>4)</sup> (1839—1903) entwickelt. Auf physikalische Probleme ist sie hauptsächlich von M. Planck<sup>5)</sup>, auf chemische hauptsächlich von J. J. van Laar<sup>6)</sup> angewendet worden.

Gibbs bezeichnet die Funktion  $Z$

$$Z = U - TS + pv$$

als thermodynamisches Potential eines beliebigen Systems, wo  $U$  die Gesamtenergie,  $S$  die Gesamtentropie,  $v$  das Gesamtvolumen und  $p$  und  $T$  den im ganzen System als gleichmäßig angenommenen Druck und die gleichmäßige Temperatur bedeuten. Planck dividiert die Funktion  $Z$  durch  $-T$  und nennt die Funktion

$$\Phi = S - \frac{U + pv}{T}$$

das thermodynamische Potential des Systems. Es ist klar, daß  $\Phi$  eine eindeutige Zustandsfunktion des Systems ist, da  $S$ ,  $U$  und  $v$  und somit auch  $\Phi$  als eindeutige Funktionen von  $z$  B.  $p$  und  $T$  aufgefaßt werden können.

Wir wollen nun eine wichtige Eigenschaft des thermodynamischen Potentials kennen lernen. Wir differenzieren zu diesem Zwecke  $\Phi$  nach den beiden unabhängigen Variablen  $p$  und  $T$  und erhalten:

<sup>1)</sup> Das System tauscht also keinen Arbeit aus.

<sup>2)</sup> F. Massieu, C. R. 69, 358, 1037 (1869), J. de phys. (1), 6, 216 (1887).

<sup>3)</sup> P. Duhem, Le Potentiel thermodynamique, Paris 1886.

<sup>4)</sup> J. W. Gibbs, Trans. Connecticut Acad. 2, 309, 382 (1873), 3, 108, 343 (1875—1878), Sill. J. 16, 441 (1878), Thermodynamische Studien, übersetzt von W. Ostwald, Leipzig, W. Engelmann 1892.

<sup>5)</sup> M. Planck, Ann. d. Phys. (3), 19, 358 (1883), 30, 562 (1887), 31, 189 (1887), 32, 462 (1887), Vorlesungen über Thermodynamik, 4. Aufl., Leipzig, Veit u. Co 1913, mit einem Verzeichnis der thermodynamischen Schriften Plancks.

<sup>6)</sup> J. J. van Laar, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1906, Lehrb. d. mathemat. Chem., Leipzig, J. A. Barth 1901, ZS. f. phys. Chem. 15, 457—497 (1894), 18, 245—282 (1895), 36, 216—224 (1901), Verzeichnis der Schriften des Autors in seinem Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie, Leipzig, W. Engelmann 1907.

$$\begin{aligned}
 d\Phi &= \frac{\partial \Phi}{\partial p} dp + \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT \\
 d\Phi &= \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right) dp - \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right) dp + v dp + p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right) dp \right] + \\
 &+ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) dT + \frac{1}{T^2} (U + pv) dT - \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) dT + p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right) dT \right] = \\
 &= dS - \frac{dU + p dv + v dp}{T} + \frac{U + pv}{T^2} dT \quad (70)
 \end{aligned}$$

Setzen wir in Gl. (70) die Gl. (61) ein, welche für den Fall gilt, daß nur mit Volumänderung verknüpfte Arbeit zwischen System und Außenwelt ausgetauscht wird, so gilt

$$d\Phi = - \frac{v dp}{T} + \frac{U + pv}{T^2} dT + \Delta$$

Hält man Druck und Temperatur des Systems konstant ( $dp = 0$  und  $dT = 0$ ), so wird

$$(d\Phi)_{p,T} = \Delta$$

Es können also bei konstantem Druck und konstanter Temperatur nur solche Änderungen im System eintreten, bei denen  $\Phi$  wächst. Das absolut stabile Gleichgewicht des Systems<sup>1)</sup> fällt bei konstantem Druck und konstanter Temperatur mit dem Maximum des thermodynamischen Potentials zusammen.

#### 14. Die charakteristischen unabhängigen Variablen für die Entropie, die freie Energie und das thermodynamische Potential.

Je nachdem, ob man mit der Entropie, der freien Energie oder dem thermodynamischen Potential arbeitet, hat man zur einfachsten Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens des Systems zwei ganz bestimmte unabhängige Variable zu wählen. Bei der Entropie sind die charakteristischen unabhängigen Variablen  $U$  und  $v$ , bei deren Konstanthaltung die Entropie eines isolierten Systems im Gleichgewicht ein Maximum wird.

Für die Entropieänderung eines Systems gilt unter der mehrfach hervorgehobenen Einschränkung die Gleichung

$$dS = \frac{dU + p dv}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial v} dv$$

<sup>1)</sup> Das nur mit Volumänderungen verknüpfte Arbeit mit der Außenwelt austauscht

Man sieht also, daß weiter die Gleichungen gelten

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v = \frac{1}{T} \quad (71) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_v = \frac{p}{T} \quad (72)$$

bzw

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v} \quad (71a) \quad \text{und} \quad p = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_v}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v} \quad (72a)$$

Bei Verwendung der freien Energie sind die Größen  $v$  und  $T$  die charakteristischen Unabhängigen, bei deren Konstanzhaltung die freie Energie eines keine Arbeit austauschenden Systems im Gleichgewicht ein Minimum wird. Aus der Gleichung für  $dF$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

folgt mit Hilfe von Gl (62) unter der hervor gehobenen Einschränkung

$$dF = -p dv - SdT = \frac{\partial F}{\partial v} dv + \frac{\partial F}{\partial T} dT$$

Es gilt somit weiter

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p \quad (73) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S \quad (74)$$

Mittels Gl (74) erhalten wir die mit Gl (42) identische Helmholtzsche Gleichung

$$U = F + G = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v$$

bzw

$$F - U = T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v \quad (75)$$

Verwendet man endlich das thermodynamische Potential, so sind  $p$  und  $T$  die charakteristischen unabhängigen Variablen, bei deren Konstanzhaltung das System, welches nur mit Volumänderung verknüpfte Arbeit mit der Außenwelt austauscht, im Gleichgewicht ein Maximum des thermodynamischen Potentials aufweist. Aus Gl (70)

$$d\Phi = dS - \frac{dU + p dv + v dp}{T} + \frac{U + pv}{T^2} dT$$

und bei unter den genannten Einschränkungen gültigen Gl (62)

$$dS = \frac{dU + p dv}{T}$$

folgt der Ausdruck

$$d\Phi = -\frac{v}{T} dp + \frac{U + pv}{T^2} dT = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p dT$$

Es gelten somit die Gleichungen.

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = -\frac{v}{T} \quad (76) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = \frac{U + pv}{T^2}. \quad (77)$$

Es ergeben sich ferner die Gleichungen für  $v$ ,  $U$  und  $S$

$$v = -T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T \quad (78) \quad U = T \left[T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T\right] \quad (79)$$

und

$$S = \Phi + T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p \quad (80)$$

### e) Das Nernstsche Wärmetheorem (dritter Hauptsatz der Thermodynamik, Unmöglichkeit der Erreichung des absoluten Nullpunktes)

Ein dritter Hauptsatz der Thermodynamik, dessen Bedeutung erst allmählich in seinem ganzen Umfang erfaßt wird, ist von W. Nernst in jüngster Zeit (1906) aufgestellt worden<sup>1)</sup>. Wir wollen ihn in seinem Kernpunkt vorläufig dahin formulieren, daß es keinen in endlichen Dimensionen verlaufenden Prozeß gibt, mit dessen Hilfe ein Körpersystem bis zum absoluten Nullpunkt abgekühlt werden kann. Analog wie der erste und zweite Hauptsatz die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile erster und zweiter Art behaupten, verlangt der Nernstsche Wärmesatz die Unmöglichkeit der Erreichung des absoluten Nullpunktes.

Wir werden jetzt noch nicht näher auf dieses dritte thermodynamische Prinzip eingehen, weil uns die Fülle des Materials, in welcher es zur lebendigen Anschaulichkeit gelangt, an dieser Stelle noch fehlt, wir werden aber im Laufe dieses Werkes genügend Gelegenheit haben, dieses dritte Prinzip zu entwickeln und zu erkennen.

<sup>1)</sup> W. Nernst, *Gott. Nachr.* 1906, S. 1–40, Beil. Bei. 1906, 933–941, 1912, 144–149, *Experimental and theoretical Applications of Thermodynamics to Chemistry*, New York, Charles Scribner's Sons 1907, *Lehrbuch der theoretischen Chemie*, 7. Aufl., S. 732 ff., Stuttgart, F. Enke 1913, *J. de chim. phys.* 8, 228–267 (1910), *Phys. ZS.* 12, 976–979 (1911), F. Pollitzer, *Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernst'schen Wärmetheorem*, Samml. chem. u. chem. techn. Vortr., Stuttgart, F. Enke 1912, O. Sackur, *Thermochemie und Thermodynamik*, S. 305 ff., Berlin, J. Springer 1912, K. Jellinek, *Physikalische Chemie homogener und heterogener Gasreaktionen unter besonderer Berücksichtigung der Strahlungs- und Quantentheorie*, sowie des Nernst'schen Theorems, Leipzig, S. Hirzel 1913, K. Jellinek, *Das Nernst'sche Wärmetheorem und die Quantentheorie*, *ZS. f. d. gesamte Kältetechnik* 19, 61, 90, 111, 161, 174, 179, 225 (1912), 20, 29 ff. (1913).

daß es mit der von M. Planck (1900) aufgestellten Quantentheorie<sup>1)</sup> aufs engste verwandt ist, sowie daß es ferner für die Entropien aller festen und flüssigen Körper im absoluten Nullpunkt den Wert Null fordert<sup>2)</sup>.

Nach der vorstehenden Ertoterung einiger Grundprinzipien der physikalischen Chemie, nämlich der atomistischen Konstitution der Materie und der drei thermodynamischen Prinzipien, haben wir genügend Bewegungsfreiheit gewonnen, um unter ihrer fortwährenden Anwendung die physikalisch-chemischen Erscheinungen kennen zu lernen. Alle weiteren Grundprinzipien, wie z. B. die bereits gestreifte kinetische Auffassung der physikalischen und chemischen Erscheinungen, deren Einteilung in Erscheinungen an der greifbaren Materie und am Weltäther, die Verknüpfung des Weltäthers und der greifbaren Materie durch Elektronen, die atomistische Konstitution der Elektrizität usw. werden wir im Laufe der einzelnen Kapitel kennen lernen.

Wir gehen nunmehr an das große physikalisch-chemische Erscheinungsgebiet heran, dessen Lehre sich in die von den Aggregatzuständen, in die vom Aufbau der Materie (greifbare Materie und Weltäther), in die von den Umwandlungen der Materie und endlich in die von den Umwandlungen der Energie gliedern läßt.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. La Théorie du Rayonnement et les Quanta, Rapport et des discussions de la Réunion tenue à Bruxelles du 30 Oct au 3 Nov 1911 sous les auspices de M. E. Solvay, publiés par M. M. P. Langevin et M. de Broglie, Paris, Gauthier Villars 1912, M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., Leipzig, J. A. Barth 1913, O. Sackur, Ann. d. Phys. (4), 84, 455—468 (1911), 70, 67—106 (1913), vgl. auch die in der Anmerkung auf S. 158 genannten Schriften von K. Jellinek.

<sup>2)</sup> M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 3. Aufl., S. 268 ff., Leipzig, Veit u. Co 1911, Ber. d. chem. Ges. 45, 5—23 (1912), K. Jellinek, ZS. f. d. gesamte Kälteindustrie, 19, 205 (1912).

## Erstes Buch

# Die Lehre von den Aggregatzuständen.

---

## Experimentelle, thermodynamische und kinetische Behandlung der Aggregatzustände reiner Stoffe.

### A. Der gasförmige Aggregatzustand.

#### α) Verhalten der Gase im verdünnten Zustand

##### 1. Dichte der verdünnten Gase.

Wir haben bereits in dem vorausgehenden einleitenden Abschnitt die allgemeinsten Gesetze kennen gelernt, die das Verhalten der verdünnten Gase bestimmen. Von ihnen legen das Boyle-Mariottesche Gesetz (S. 30) und das Gay-Lussac-Charlessche Gesetz (S. 32), bzw. das sie zusammenfassende allgemeine Gasgesetz (S. 37) die Dichte, d. h. die Masse in Grammen, die in einem Kubikzentimeter des verdünnten Gases enthalten ist, für alle Drücke und Temperaturen fest, wenn die Dichte des Gases im Normalzustand gegeben ist. Das Avogadro'sche Prinzip (S. 43) stellt dann die Beziehung zwischen der Dichte und dem relativen Molekulargewicht des Gases her.

Wir werden vorläufig auf die genauen Methoden zur Dichtebestimmung von Gasen, die sich meist auf den Normalzustand (0° C und 760 mm) beziehen, nicht eingehen, sondern begnügen uns jetzt mit dem Hinweis auf die kurze Skizzierung der dazu geeigneten experimentellen Methode von S. 45.

Wir bemerken nur noch, daß man auf Grund der genauen uns zur Verfügung stehenden Atomgewichtszahlen sowie von genauen chemischen Analysen der Stoffe auch aus hohen Gasdichtebestimmungen unter Zugrundelegung des Avogadro'schen Prinzips genaue Molekular-

gewichte und somit auch genaue Gasdichten ermitteln kann. Aus der rohen Dichtebestimmung weiß man nämlich das ungefähre Gewicht von 22,421 l des Gases im Normalzustand, also nach Avogadro das ungefähre Molekulargewicht. Dieses letztere muß sich als eine Summe aus ganzzahligen Vielfachen der genau bekannten Atomgewichte der das Gas zusammensetzenden Elemente ergeben. Ist die Molekulargewichtsbestimmung nicht zu roh, so läßt sich aus der chemischen Analyse (Gewichtsverhältnisse der Elemente) das genaue Molekulargewicht und somit auch das genaue Gewicht von 1 ccm des Gases im verdünnten Zustand, und somit auch die genaue Dichte im verdünnten Zustand eindeutig ermitteln.

Wir werden die Methoden zur genauen Dichtebestimmung von Gasen ebenso wie die ungefähren Molekulargewichtsbestimmungsmethoden bei Erbiterung des molekularen Aufbaus der Materie (siehe zweites Buch) bringen.

## 2. Experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärmen, bzw. Molekulärwärmen der verdünnten Gase<sup>1)</sup>.

Wir haben bereits (S 65) gesehen, daß die gesamte Energie eines verdünnten Gases von seinem Volumen und seinem Druck unabhängig ist und daß auf Grund des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik dann auch seine beiden spezifischen Wärmen  $c_p$  und  $c_v$ , bzw. Molekulärwärmen  $C_p$  und  $C_v$  von diesen Faktoren unabhängig sind (S 66). Auf dem ersten Hauptsatz basierend, konnten wir weiter zeigen, daß die Differenz der Molekulärwärmen  $C_p - C_v$  gleich der Gaskonstanten  $R$  ist (S 68) und konnten weiter die adiabatischen Zustandsgleichungen ableiten, in welchem das Verhältnis der Molekulärwärmen  $\frac{C_p}{C_v} = \kappa$  eine wichtige Rolle spielt.

Wir wollen nunmehr die experimentellen Methoden zur Bestimmung der spezifischen Wärmen von Gasen kennen lernen. Wir fassen hierbei das Verhalten der Gase nicht allein in relativ kleinen Temperaturbereichen, sondern auch in sehr ausgedehnten ins Auge. Wir werden dann durch die Erfahrung belehrt, daß die meisten realen Gase auch im verdünnten Zustand eine Temperaturabhängigkeit ihrer spezifischen Wärmen zeigen, sich also nicht ganz so ideal verhalten, wie wir dies S 65 von einem streng idealen Gase angenommen haben, für einige verdünnte Gase (die einatomigen s. w. u. S 240) trifft die Temperaturunabhängigkeit der spezifischen Wärmen jedoch in den weitesten Tem-

<sup>1)</sup> Übungsbeispiele zur Berechnung von spezifischen Wärmen siehe bei E. B. R. PIDEAUX, Problems in Physical Chemistry, Nr. 25—29.

peraturintervallen zu. Wenn auch die meisten der in diesem Abschnitt behandelten Gase in der erwähnten Hinsicht von den streng idealen Gasen selbst im verdünnten Zustand abweichen, zeigen sie doch alle mit fortschreitender Verdünnung eine immer genauere Befolgung des Gasgesetzes und eine Unabhängigkeit ihrer Gesamtenergie von Druck und Volumen bei konstanter Temperatur.

Infolge der bei vielen realen Gasen auch im verdünnten Zustand auftretenden Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen sehen wir uns genötigt, den Begriff der spezifischen Wärme scharfer zu fassen und vor allem zwischen wahren und mittleren spezifischen Wärmen bzw. Molekularwärmen zu unterscheiden. Diese Unterscheidung gilt auch allgemein für flüssige und feste Körper.

Unter der wahren spezifischen Wärme  $c_w$  eines beliebigen Stoffes in einem bestimmten Zustand, der durch bestimmte Werte von  $p$  und  $T$  gegeben sei, versteht man den Quotienten aus einer unendlich kleinen Warmemenge  $dQ$ , die 1 g des Stoffes zugeführt wird, und der durch sie hervorgerufenen Temperaturerhöhung  $dT$ . Wenn die bei der Erwärmung des Körpers auftretende äußere Arbeitsleistung nur in Überwindung eines dem Eigendruck gleichen Außendruckes über die Volumvergrößerung  $dv$  besteht, so gilt nach (46) die Gleichung

$$c_w p, T = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{p dv}{dT} \quad (81)$$

Unter der mittleren spezifischen Wärme eines beliebigen Stoffes dagegen versteht man den Quotienten aus einer endlichen Warmemenge  $Q$ , die 1 g des Stoffes zugeführt wird, und der durch sie hervorgerufenen Temperaturerhöhung  $\Delta T$ . Es gilt die Definitionsgleichung

$$c_m = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{T - T_0} \quad (82)$$

Bei einem verdünnten Gase im speziellen unterscheiden wir zwischen den wahren spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen  $c_{w,v}$  und bei konstantem Druck  $c_{w,p}$ . Es folgt zunächst unter Nullsetzung von  $dv$  aus Gl (81)

$$c_{w,v} = \frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT} \quad (83)$$

Es verhält hierbei wegen der eindeutigen Abhängigkeit der Gesamtenergie eines verdünnten Gases von der Temperatur die Warmemenge ihren Diminutivcharakter und wird zum Differential. In Gl (83) spricht sich auch die Unabhängigkeit der Größe  $c_{w,v}$  eines verdünnten Gases von Druck und Volumen aus. Durch Multiplikation von Gl (83) mit  $M$



(Molekulargewicht) erhält man die Definitionsgleichung der wahren Molekularwärme bei konstantem Volumen

$$M \quad c_{w,v} = C_{w,v} = M \quad \frac{dU}{dT} = M \quad \frac{dQ}{dT} \quad (83a)$$

Für die wahre spezifische bzw. Molekularwärme eines verdünnten Gases bei konstantem Druck erhält man unabhängig von Druck und Volumen aus Gl. (17) und (83) den Ausdruck

$$c_{w,p} = \frac{dU}{dT} + \frac{R}{M} = \frac{dQ}{dT} + \frac{R}{M} \quad (84)$$

und

$$M \quad c_{w,p} = C_{w,p} = M \quad \frac{dU}{dT} + R = M \quad \frac{dQ}{dT} + R \quad (84a)$$

Für die mittleren spezifischen bzw. Molekularwärmen bei konstantem Volumen erhält man die Ausdrücke

$$c_{m,v}^{T_0 T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{Q}{T - T_0} \quad (85)$$

und

$$C_{m,v}^{T_0 T} = M \frac{\Delta U}{\Delta T} = M \quad \frac{Q}{T - T_0} \quad (85a)$$

und für die bei konstantem Druck

$$c_{m,p}^{T_0 T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{R}{M} = \frac{Q}{T - T_0} + \frac{R}{M} \quad (86)$$

und

$$C_{m,p}^{T_0 T} = M \frac{\Delta U}{\Delta T} + R = M \frac{Q}{T - T_0} + R \quad (86a)$$

Auch die mittleren spezifischen Wärmen bzw. Molekularwärmen eines verdünnten Gases sind von den Einzelwerten, von Druck und Volumen, unabhängig, dagegen variieren sie mit der Lage und der Größe des Temperaturintervalles  $T - T_0$ . Wählen wir den Temperaturausgangspunkt  $T_0$  konstant (z. B. absoluter Nullpunkt oder Celsiusnullpunkt), so variieren die mittleren spezifischen bzw. Molekularwärmen noch mit  $T$ .

Die Beziehung zwischen den wahren und den mittleren Molekularwärmen eines verdünnten Gases<sup>1)</sup> ergibt sich leicht, wenn man beachtet, daß die einem Gasmol zur Temperaturerhöhung von  $T_0$  auf  $T$  zuzuführende Wärmemenge  $Q$  sich aus den einzelnen kleinen Wärmemengen  $dQ$  zusammensetzt, die man jeweilig zu einer Erhöhung der Temperatur um

<sup>1)</sup> Gleichgültig ob bei konstantem Volumen oder konstantem Druck, Analoges gilt natürlich auch für die spezifischen Wärmen

ein Differential  $dT$  zuzuführen hat. Es gilt dann für die mittlere Molekulawärme  $C_m^{T_0 T}$  die Gleichung

$$C_m^{T_0 T} = M \frac{Q}{T - T_0} = \frac{\int_{T_0}^T M dQ}{T - T_0}$$

Nun gilt aber entsprechend der Definitionsgleichung (83 a) von  $C_w$  weiter

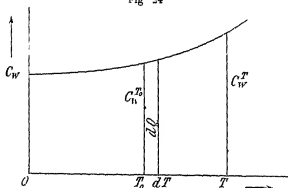
$$C_m^{T_0 T} = \frac{\int_{T_0}^T M dQ}{T - T_0} = \frac{\int_{T_0}^T C_w dT}{T - T_0} \quad (87)$$

Hat man also experimentell die Temperaturfunktion von  $C_w$  bestimmt, so weiß man aus Gl (87) auch sofort  $C_m^{T_0 T}$ . Andererseits folgt aus Gl. (87) durch Differentiation nach  $T$

$$C_w = \frac{d[C_m^{T_0 T}(T - T_0)]}{dT} = (T - T_0) \frac{dC_m^{T_0 T}}{dT} + C_m^{T_0 T} \quad (88)$$

Ist demnach  $C_m^{T_0 T}$  als Temperaturfunktion bekannt, so erhält man durch eine einfache Differentiation aus ihr die Größe  $C_w$ .

Fig. 24



Wir können uns die hier herrschenden Verhältnisse leicht graphisch in Fig. 24 veranschaulichen

<sup>1)</sup> Ist  $\lambda$  B experimentell festgestellt worden, daß sich die wahre Molekulawärme, von dem fixen Temperaturpunkt  $T_0$  aus gemessen, darstellen läßt durch den Ausdruck

$$C_w = a + 2b(T - T_0) + 3c(T - T_0)^2,$$

so ist

$$\int_{T_0}^T C_w dT = a(T - T_0) + b(T - T_0)^2 + c(T - T_0)^3$$

und es wird nach Gl. (87) ferner

$$C_m^{T_0 T} = a + b(T - T_0) + c(T - T_0)^2$$

In ihr sind die Temperaturen als Abszissen, die Werte der wahren Molekulwärmen  $C_w$  als Ordinaten eingetragen. Einwarmen  $w$  des Gasmol von  $T_0$  ausgehend um  $dT$ , so müssen wir ihm die durch das kleine eingezeichnete Rechteck repräsentierte Warmemenge

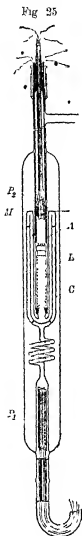
$$dQ = C_w^{T_0} dT$$

zuführen. Einwarmen  $w$  des Gasmol von  $T_0$  bis  $T$ , so haben wir die aus unendlich vielen unendlich kleinen Warmemengen  $dQ$  sich zusammensetzende Warmemenge  $Q$  zuzuführen, die durch das Flächenstück zwischen Abszissenachse und Kurve, sowie den Ordinaten  $C_w^{T_0}$  und  $C_w^T$  repräsentiert wird, wobei  $Q = \int_{T_0}^T C_w dT$  ist. Die mittlere Molekulwärme  $C_w^{T_0 T}$  ist endlich gleich dem Quotienten aus der Größe des genannten Flächenstückes und der zugehörigen Grundlinie  $T_0 T$ .

#### Bestimmung von spezifischen Wärmen bzw. Molekulwärmen bei konstantem Druck ( $c_p$ bzw. $C_p$ )

Entsprechend den vorausgeschickten Betrachtungen unterscheiden wir die Methoden für die Bestimmung der wahren spezifischen Wärmen von denen der mittleren und wenden uns zunächst den ersten zu.

Die wahren spezifischen Wärmen werden auf elektrischem Wege bestimmt. Zu dem Verständnis der Methode ist zunächst festzuhalten, daß, wenn auch die spezifischen Wärmen der meisten realen Gase mit der Temperatur variieren, diese Variationen innerhalb weniger Temperaturgrade nur sehr minimale sind. Erst in Intervallen von 100 und mehr Graden werden die Änderungen beträchtliche. Bei der elektrischen Methode zur Bestimmung spezifischer Wärmen von Gasen führt man mittels eines Heizdrahtes eine aus Stromstärke und Widerstand des Drahtes genau ermittelbare elektrische Energiemenge einer bekannten Masse des zu untersuchenden Gases zu und mißt die durch sie hervorgerufene Temperaturerhöhung. Aus diesen Daten ist die spezifische Wärme des Gases ermittelbar. Da die verdünnten Gase nur eine geringe Wärmekapazität besitzen, müssen bei den Versuchen große Gasvolumina verwendet werden, um gut meßbare Warmemengen, die zur Heizung dienen, anwenden zu können. Diese Gasvolumina in entsprechend großen einschließenden Gefäßen gleichzeitig zu erhitzen, würde unhandlich und unzuverlässig sein, da die Wärmekapazität der Gefäße dann beträchtlich größer als die der eingeschlossenen Gase wird. Man erhitzt deshalb die einzelnen Teile der Gasmasse hintereinander, d. h. man wendet eine Stromungsmethode an.



Die elektrische Stromungsmethode ist von H L Callendar<sup>1)</sup> erdonnen und von ihm und H T Barnes<sup>2)</sup> zur Präzisionsbestimmung der spezifischen Wärme des Wassers verwendet worden (siehe Abschnitt C des ersten Buches). Für Gase ist diese Methode zunächst von W F G Swann<sup>3)</sup> sowie mit besserer Versuchsanordnung von K Scheel und W Heuse<sup>4)</sup> (Physikalisch-technische Reichsanstalt) ausgearbeitet worden. Scheel und Heuse bestimmten die spezifische Wärme von Helium, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Luft etwa zwischen  $+20^{\circ}\text{C}$  und  $-180^{\circ}\text{C}$ . Ihre Versuchsanordnung, die sie zunächst bei Luft und analog bei den anderen zweiatomigen Gasen verwendeten, ist in den Figuren 25—27 abgebildet, dieselbe Versuchsanordnung wurde von Scheel und Heuse<sup>5)</sup> in sehr schöner Weise für geschlossene Gaszirkulation (insbesondere für Helium) fortgebildet.

Das Prinzip der Methode ist folgendes: Einem durch ein Glasrohr konstant hindurchgehenden Gasstrom ( $m$  Gramm pro Sekunde) wird durch einen axial das Rohr passierenden Heizdraht die elektrische Energie<sup>6)</sup>  $E$  pro Sekunde zugeführt. Ist dadurch die Temperatur des austretenden Gases um  $\Delta T$  gegenüber der Temperatur an der Eintrittsstelle gestiegen, so ist die Größe  $c_p$ , wenn keine Wärmeverluste stattfinden<sup>7)</sup>, gleich  $\frac{E}{m \Delta T}$ , und wenn pro Sekunde der später zu ermittelnde Wärmeverlust  $e$  beträgt, so gilt

$$c_p = \frac{E - e}{m \Delta T}$$

Der Hauptteil der Versuchsanordnung von Scheel und Heuse ist in Fig 25 dargestellt.

<sup>1)</sup> H L Callendar, Phil Trans. (A), 199, 55—148 (1902)

<sup>2)</sup> H T Barnes, Phil Trans. (A), 199, 149—263 (1902)

<sup>3)</sup> W F G Swann, Proc Roy Soc (A), 82, 147—149 (1909), Phil Trans. (A), 210, 199—238 (1910)

<sup>4)</sup> K Scheel u W Heuse, Ann d Phys. (4), 37, 79—95 (1912), 40, 473 bis 492 (1913) Zs f Instr 32, 244 (1912), Berl Ber 1913, 44—48

<sup>5)</sup> Siehe die Abbildung der Apparatur bei K Scheel u W Heuse, Ann d Phys. (4) 40 474 (1913)

<sup>6)</sup> Produkt aus Stromstärke  $J$  in Ampere und Ohmschen Widerstand  $W$ , welcher durch Multiplikation mit 0,2387 in cal<sub>15</sub> übergeführt wird

<sup>7)</sup> Das heißt die ganze Energie  $E$  zur Erwärmung des Gases verwendet wird

$P_1$  ist ein Platinwiderstandsthermometer an der Eintrittsstelle<sup>1)</sup>,  $P_2$  ein solches an der Austrittsstelle des Gases mit Bezug auf den Heizapparat. Von jedem dieser Thermometer gehen vier Drähte ab, da Strom und Spannung zur Widerstandsermittlung gemessen werden. Das Gas strömt schon auf konstante Temperatur gebracht (s. w. u.) an  $P_1$  vorbei, geht durch die Glasspirale, weiter durch die zwei Glasmantel  $C$  und  $B$ , tritt dann in das innere Rohr  $A$  ein, passiert die Heizvorrichtung, streicht an  $P_2$  vorbei und verläßt den Apparat. Der eben geschilderte Heizapparat ist von einem evakuierten, innen versilberten Glasmantel umgeben und befindet sich in einem Bad (Fig. 27) konstanter Temperatur (z. B. Dewarbecher mit flüssigem Sauerstoff). Die Glasmantel  $B$  und  $C$  haben den Zweck, die trotz des Vakuums noch übrig bleibenden Wärmeverluste fast völlig aufzuheben, indem die vom Rohre  $A$  (bis  $M$ ) nach außen abgegebene Wärme nach dem Gegenstromprinzip durch das strömende Gas wieder dem Innenraum zugeführt wird.

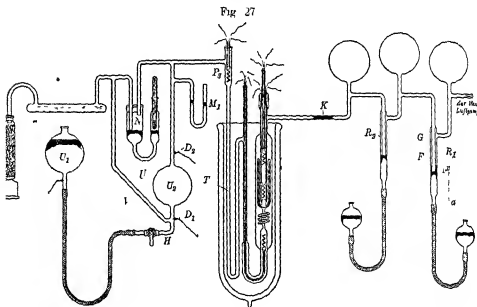


Die in Fig. 26 gesondert gezeichnete Heizvorrichtung besteht in einem Konstantandraht  $K$ , der in zwei Lagen auf das innerste Glasrohr gewickelt ist.  $G_1$  ist feinmaschige Kupfergaze, die zum Wärmeausgleich um  $K$  gewickelt ist,  $E_1$  und  $E_2$  sind zwei durchlochte Elfenbeinscheibchen zum Zusammenhalt,  $G_2$  wieder Kupfergaze zur Erzielung völliger Durchmischung des Gases,  $E_3$  ein Elfenbeinscheibchen. Der Zuführungs- und Abführungsdraht für die Heizvorrichtung gehen durch das innerste Rohr nach oben und verzweigen sich oberhalb  $E_3$  in Strom- und Spannungsdrähte<sup>2)</sup>.  $M_1$  ist ein Messingrohr, das in das Messingrohr  $M_2$  gut paßt, letzteres ist wieder in eine ringförmige Vertiefung von  $A$  eingekittet. Das Gas muß nach vollständiger Durchmischung in  $G_1$  und  $G_2$  das enge, innerste Glasrohr passieren. Der Luftstrom wird mittels einer Wasserstrahlpumpe durch den Apparat gesaugt (Fig. 27). Er passiert  $KOH$  und  $H_2SO_4$  zur Absorption von  $CO_2$  und  $H_2O$ , geht dann über  $P_1$  nach  $U_2$ ,  $P_2$ , woselbst sich ebenfalls ein Widerstandsthermometer befindet, die Rohrschlange  $T$  (zur Erzielung konstanter Temperatur), durch den

<sup>1)</sup> Da der Ohmsche Widerstand von Drähten mit der Temperatur variiert, so kann man mit Hilfe der z. B. in der Wheatstoneschen Brücke gemessenen Widerstände Temperaturen messen. Man braucht zu diesem Zwecke nur den Zusammenhang zwischen Temperatur und Drahtwiderstand z. B. mit Hilfe eines Gasthermometers zu ermitteln. Weiteres siehe später.

<sup>2)</sup> Von hier ab Kupferdrähte.

Heizapparat und passiert eine Kapillare  $K$ , die ebenso wie die Regulatoren <sup>1)</sup>  $R_1$  und  $R_2$  zur Druckregulierung dient. Es steht zum Hindurchtreiben der Luft durch die Apparatur ein konstantes Druckgefälle von 1 Atmosphäre bis zum Druck in  $G$  zur Verfügung. Die pro Sekunde durch den Apparat strömende Luftmenge wird bestimmt, indem man unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen statt aus der freien Atmosphäre ein das Gefäß  $U_2$ , dessen Volumen bekannt ist, füllendes Luftquantum folgendermaßen in den Apparat treten läßt. Man sperrt  $V$  ab, hebt das Gefäß  $U_1$  und läßt durch Regulieren des Hahnes  $H$  das



Quecksilber aus  $U_1$  nach  $U_2$  derartig übertreten, daß das Manometer  $M_1$  stets denselben Gasdruck zeigt, wie wenn die Luft aus der Atmosphäre stammt,  $D_1$  und  $D_2$  markieren das durchzutreibende Luftvolumen. Die Zeiten, zu denen das Quecksilber  $D_1$  und  $D_2$  passiert, werden elektrisch auf einem Chronographen registriert.  $N$  (Fig. 27) dient dazu <sup>2)</sup>, um auf einem Nebenwege Luft nach dem Kalorimeter zu führen, wenn das Quecksilber in  $U_1$  wieder gesenkt wird. Ist  $V$  das Volumen der Luft

<sup>1)</sup> Durch den Regulator  $R_1$  wird der Druck des Gases in  $G$  stets auf der Höhe  $b-a$  gehalten, wo  $b$  der Barometerstand und  $a$  die in Fig. 27 gezeichnete Quecksilberhöhe ist. Andererseits muß der Gasdruck in  $G$  stets gleich der Höhe  $x$  verbleiben, um den noch von der Wasserstahlpumpe übriggebliebenen Druck sein. Bei Schwankungen dieses letzteren schwankt nur  $x$ , nicht aber der Druck in  $G$ . Was  $R_1$  noch zu wünschen übrig läßt, erzielt  $R_2$ . Auf diese Weise läßt sich ein Unterdruck von  $\frac{1}{2}$  Atm. durch 5 Stunden auf wenige Promille konstant halten.

<sup>2)</sup> Bei  $N$  taucht das eine Glasrohr etwas in Quecksilber ein.

in  $U_2$  in Kubikzentimeter,  $d$  ihre Dichte,  $t$  die Auslaufzeit (von  $D_1$  bis  $D_2$ ), so passiert pro Sekunde den Apparat eine Luftmenge von  $\frac{Vd}{t}$  Gramm. Die Dichte  $d$  ergibt sich aus der Temperatur, der Luft bei  $P_3$  und ihrem Druck (bei  $M_1$ ).

Die wahre spezifische Wärme  $c_p$  der Luft ergibt sich endlich durch folgende Überlegung. Die Wärmemenge  $e'$ , die das Heizrohr  $A$  und das strömende Gas an die Mäntel  $B$  und  $C$  abgeben, ist für kleine Temperaturdifferenzen proportional der Größe  $\Delta T'$ , der Temperaturdifferenz zwischen  $P_1$  und  $P_2$ , die gleichzeitig annähernd die Temperaturdifferenz zwischen Rohr  $A$  und den Mänteln ist. Es gilt also nach S. 166 annähernd

$$e' = k_1 \Delta T = k_1' \frac{E}{m}$$

Nun wird aber der größte Teil von  $e'$ , wie erwähnt, wieder dem Gas zugeführt, verloren geht nur die Wärmemenge  $e$ , die von den Mänteln an das Bad abgegeben wird, wobei  $\Delta T''$  die Temperaturdifferenz zwischen Mänteln und Bad ist. Da die Wärmemenge  $e'$  an die durch  $B$  und  $C$  strömenden Gase abgegeben wird, so gilt für  $e$  analog wie für  $e'$

$$e = k_2 \Delta T'' = k_2' \frac{e'}{m} = k \frac{E}{m^2}$$

und daher

$$c_p = \frac{E - e}{m \Delta T} = \frac{E}{m \Delta T} \left( 1 - \frac{k}{m^2} \right)$$

Die Konstante  $k$  wird auf empirischem Wege durch Kombination mehrerer Versuche für das gleiche  $c_p$ , aber mit verschiedenen  $m$ , d. h. verschiedenen Stromungsgeschwindigkeiten, ermittelt. Bei großen Stromungsgeschwindigkeiten (5 l pro Minute) beträgt  $e$  nur wenige Promille von  $E$ . Scheel und Heuse fanden so die folgenden Resultate<sup>1)</sup> (Tab. 9), deren Genauigkeit bei Zimmertemperatur  $\pm 1$  Promille, bei  $-180^\circ$  dagegen  $\pm 5$  Promille ist.

Die geschilderte elektrische Stromungsmethode ist von Scheel und Heuse nur bei tiefen Temperaturen verwendet worden, prinzipiell aber auch bei höheren Temperaturen zu gebrauchen. Eine Methode, um relative Werte von  $c_{w,p}$  bei hohen Temperaturen zu bestimmen, ist von W. Neinst<sup>2)</sup> und R. Thibaut<sup>3)</sup> gegeben worden.

<sup>1)</sup> Ueber Korrekturen, die an den Daten von Tab. 9 zwecks Flummierung noch verbleibender Wirkungen des nicht völlig idealen Gaszustandes anzubringen sind, vgl. weiter unten den Abschnitt über verdichtete Gase.  $c_p$  bezieht sich auf 1 Atm.,  $c_{w,p}$  ist auf den idealen Gaszustand korrigiert.

<sup>2)</sup> W. Neinst, ZS f. Elektrochem. 16, 96–102, 1910.

<sup>3)</sup> R. Thibaut, Inaug. Diss. Univ. Berlin 1910, Ann. d. Phys. (4), 35, 347 bis 377 (1911).

Tabelle 9

Temperatur	$c_p$ cal <sub>15</sub> g Grad	$C_{p0}$ cal <sub>15</sub> g Grad	Temperatur	$c_p$ cal <sub>15</sub> g Grad	$C_{p0}$ cal <sub>15</sub> g Grad
Helium			Sauerstoff		
+ 15	1,260	4,993	+ 30	0,3182	6,970
— 180	1,245	4,994	— 76	0,214	6,81
			— 181	0,228	6,90
Wasserstoff			Atmosphärische Luft (kohlenstofffrei)		
+ 16	3,403	6,860	+ 20	0,2406	6,953
— 76	3,157	6,364	— 76	0,2430	6,99
— 181	3,644	5,320	— 181	0,2496	6,85
Stickstoff			Kohlenoxyd		
+ 20	0,2492	6,969	+ 18	0,2502	6,991
— 181	0,2556	6,718	— 180	0,2587	6,748

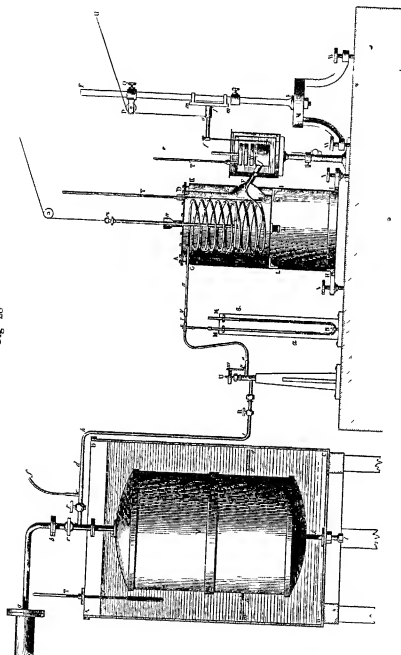
Die Bestimmung von mittleren spezifischen Wärmern der Gase unter konstantem Druck ist nach verschiedenen Vorläufern zum ersten Male Delaroche und J. E. Bérard<sup>1)</sup> in exakter Weise gelungen, doch gehen wir erst auf die klassischen, auf den Untersuchungen von Delaroche und Bérard fußenden Arbeiten des glänzenden Experimentators H. V. Regnault<sup>2)</sup> (1810—1878) ein. Das auf Lavoisier und Laplace zurückgehende Prinzip der Regnaultschen Arbeitsweise besteht darin, einen heißen Gashohlraum bekannter Temperatur  $T_2$  durch eine in einem Wasserkalorimeter befindliche Metallschlange strömen zu lassen, wobei das Gas Wärme unter Abkühlung auf die mittlere Wassertemperatur  $T_1$  abgibt. Dadurch steigt die Temperatur des Kalorimeterwassers um  $\Delta T$ , wobei alle am Kalorimeterwasser beobachteten Temperaturen nahe um  $T_1$  liegen, während  $T_1$  von  $T_2$  beträchtlich absteht.

<sup>1)</sup> Delaroche u. J. E. Bérard, Ann. chim. 85, 72 (1813). Siehe ihre Apparatur bei O. D. Chwolson, Lehrb. d. Phys. Bd. III, S. 227. Siehe auch die historische Darstellung zur Methodik der Bestimmung von  $c_{m,p}$  bei H. V. Regnault, Mem. Acad. Sciences 26, 7—42 (1862), sowie bei F. Haber, Thermodynamik technischer Gaseaktionen S. 191 ff., München u. Berlin, E. Oldenbourg 1905.

<sup>2)</sup> H. V. Regnault, Relation des expériences entreprises par ordre de M. le ministre des travaux publics et sur la proposition de la commission centrale des machines à vapeur, pour déterminer les principales lois et les données numériques, qui entrent dans le calcul des machines à vapeur II. Mémoire sur la chaleur spécifique des fluides élastiques, Mem. Acad. Sciences 26, 42—202 (1866), siehe auch weiter unten.



Fig 28



Nennen wir  $w$  die Wärmekapazität des Kalorimeters<sup>1)</sup>, so gilt für die mittlere spezifische Wärme der Ausdruck

$$c_{m,n}^{T_2, T_1} = \frac{w \Delta T}{m(T_2 - T_1)},$$

wenn  $m$  Gramme Gas die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  hervorufen. Die Schwierigkeiten der Methode bestehen hauptsächlich in folgendem. Man kann zwar leicht die Temperatur  $T_2$  bestimmen, die der Gasstrom in dem Heizraum annimmt, muß aber bedenken, daß beim Uebersitt des Gases aus dem immer etwas abstehenden Heizraum in die Kalorimeter-schlange die Temperatur des Gases ohne besondere Vorkehrungen nicht mehr  $T_2$ , sondern infolge von Wärmeverlusten in dem Heizraum und Kalorimeter verbindenden Gasleitungsrohre schon eine niedrigere sein wird. Bringt man ein Thermometer in der Eintrittsstelle des Gasstromes in das Kalorimeter an, so zeigt dieses nicht die Gastemperatur an, wenn die Temperatur des Gasleitungsrohres und des Gasstromes nicht die gleiche ist. Es wirkt nämlich auf das Thermometer dann die Wärmeabstrahlung der Rohrwände und die Temperatur des Gasstromes ein. Bringt man den Heizraum möglichst nahe an das Kalorimeter heran, so wird zwar die Temperatur des Gases an der Eintrittsstelle in das Kalorimeter gleich der des Heizraumes sein, doch findet dann ein erst genau zu untersuchender direkter Wärmefluß von dem Heizraum nach dem Kalorimeter statt. Wir werden diese Schwierigkeit bei den einzelnen Apparaturen im Auge behalten.

Die Apparatur Regnaults, mit der er spezifische Wärmen von Gasen bei 1 Atm Druck bestimmte, ist in Fig. 28 abgebildet.

Ein Vorrat des zu untersuchenden Gases befindet sich in dem Kupferzylinder  $V$  von 85 l Inhalt. In diesen Zylinder kann durch das Rohr  $g$ ,  $b$ ,  $a$  mit Hilfe einer Kompressionspumpe das zu untersuchende Gas eingefüllt werden.  $i$  und  $i'$  sind zwei Hähne,  $k$  ein Zapfen, durch den  $V$  mit der Atmosphäre in Verbindung gesetzt werden kann. Das Gefäß  $V$  ruht in einem Wasserbad  $ABCD$ , das mit Thermometer  $T$  und Rührer  $mnpq$  versehen ist. Vermittels des Rohres  $ef$  kann ein Manometer mit  $V$  in Verbindung gesetzt werden, mit dem der in  $V$  herrschende Gasdruck zu ermitteln ist. Da in  $V$  das Gas unter Druck steht, also die idealen Gasgesetze nur angenähert gelten, so muß durch eigene Versuche ermittelt werden, welche Gasmenge in Grammen aus  $V$  entweicht, wenn der Druck bei bestimmter Temperatur um einen be-

<sup>1)</sup> Wärmemenge in cal, die ausreicht, um das Kalorimeterwasser samt Kalorimeter (Wand, Rührer, Thermometer) um 1° zu erwärmen. Siehe z. B. F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11. Aufl., S. 189 ff., Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1911.

stimmten Betrag sinkt. Die Messung der Größe  $m$  (durch den Apparat strömende Gasmasse) ist also bei Regnault noch kompliziert. Bei Durchführung eines Versuches strömt das Gas durch die Rohrleitung  $dhz$  und den geöffneten Hahn  $R$  zu dem Reduzierventil  $U$ , das in Fig 29 im Längsschnitt gezeichnet ist.

Die Rohrleitung ist an der Stelle  $b$  konisch gestaltet, in diese Stelle paßt eine präzise gearbeitete Schraubenspindel  $V'$  sehr genau hinein. Je nachdem, wie weit man die Spindel einschraubt, bietet sich dem Gasstrom ein engerer oder breiterer ringförmiger Querschnitt zur Passage dar, so daß eine bequeme Regulierung des Gasstromes erzielt wird. Die Schraubenspindel ist mit einem eingeteilten Kopf versehen, dessen Stellungen vermöge des Index  $vv$  leicht zu reproduzieren sind. Von  $U$  geht der Gasstrom durch die Leitung  $oxya$  nach dem Heizraum. Bei  $x$  ist ein offenes Manometer  $MNM'$  angeschlossen, zwischen  $x$  und  $y$  ist eine Glaskapillare  $t$  eingesetzt, welche den Gasstrom bremst. Nach dem Passieren der Kapillare bleibt das Gas bis zum Austritt aus

Fig 29

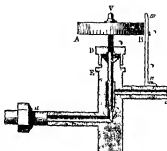
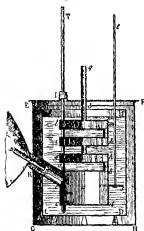


Fig 30



der ganzen Apparatur unter dem Druck von 1 Atm. Um einen Gasstrom konstanter Geschwindigkeit zu erzielen, reguliert man  $U$  mit der Hand so ein, daß das Manometer  $MNM'$  die konstante Druckdifferenz  $\alpha\beta$  aufweist<sup>1)</sup>, also das Gas stets unter gleichem Druck an die Kapillare  $t$  herantritt. Das Gas von 1 Atm Druck wird dann in einer 8 mm weiten, 10 m langen Heizschlange aus Messing auf die hohe Temperatur  $T_2$  erhitzt<sup>2)</sup>. Zu diesem Zwecke befindet sich die Messingschlange in einem von unten mit Gasbrennern geheizten Oelbad  $ABCD$ , das mit Deckel, Rührer  $h$  und Thermometer  $T$  versehen ist. Das Oelbad  $ABCD$  steht zur Vermeidung von Temperaturschwankungen in einem Blechkasten  $GKLL''$  (Luftkammer). Das

Oelbad ist nun, was insbesondere zu beachten ist, bei  $EFC$  stark ausgebaucht, so daß die Heizschlange möglichst unmittelbar in das Kalorimeter übertritt. Die wichtige Verbindungsstelle ist in Fig 30 vergrößert zu sehen.

<sup>1)</sup> Hierbei ist konstanter äußerer Luftdruck vorausgesetzt.

<sup>2)</sup> Bei angreifenden Gasen, wie Chlor, verwendete Regnault eine Heizschlange und ein Kalorimeter aus Platin.

Das ausgebauchte Oelbad umspült die Heizschlange so weit, daß nur 1 cm derselben aus dem Bad ragt. Ihre Verbindung mit dem Kalorimeterstutzen  $cK$  wird durch einen Korkstopfen vermittelt, der sich der Ausbauchtung des Oelbades, dem Kalorimeterstutzen und der Heizschlange anschmiegt. Das heiße Gas gelangt mit dem Kalorimeterstutzen überhaupt nicht in Berührung, sondern wird durch das auf dem ausgeschnittenen Korken sitzende dünne Glasrohr  $u$  direkt in das Kalorimeter geführt. Das Kalorimeter (Fig 28 und 30) besteht aus der Messingbüchse  $f$ , auf der die flache Messingdosen  $W$  sitzen. In die Messingdosen sind, wie

Fig 31



Fig 31 im Grundriß andeutet, dünne spiralförmige Metalllamellen eingesetzt, die das Gas zwecks vollständiger Wärmeabgabe einen möglichst langen Weg in den Messingdosen nehmen lassen. Das Kalorimeter befindet sich in einem mit Präzisionsthermometer  $T$  ( $\frac{1}{20}^{\circ}$  direkt,  $\frac{1}{1000}^{\circ}$  schätzungsweise) und Rührer versehenen Wasserbad  $ABCD$  und ist auf Korkschneiden in einem Schutzgefäß  $EFGH$  gelagert. In Fig 28 ist ganz rechts noch eine Vorrichtung zur präzisen Einstellung des Kalorimeterniveaus gezeichnet.

Strömt das Gas mit einer bestimmten genügend großen Geschwindigkeit durch den Apparat, so ist seine Temperatur beim Eintritt in das Kalorimeter gleich der des Heizraumes und es wird doch noch alle der Temperaturdifferenz  $T_2 - T_1$  entsprechende Wärme an das Kalorimeter abgegeben. Die Korrektur wegen des Wärmeflusses vom Heizraum zum Kalorimeter sowie wegen des sonstigen unvermeidlichen Wärmeaustausches (Wärmestrahlung) mit der Umgebung kann folgendermaßen vorgenommen werden.

Man beobachtet vor dem Stromen des Gases längere Zeit den Temperaturgang des Kalorimeters und der umgebenden Luft<sup>1)</sup>, die Mitteltemperaturen seien  $\Theta_0$  und  $\tau_0$ . Die mittlere Temperaturzunahme  $\Delta\Theta_0$  pro Minute ist dann

$$\Delta\Theta_0 = K + \alpha(\Theta_0 - \tau_0),$$

wo  $K$  der konstanten Wärmeleitung vom Heizraum her, das Glied mit  $\alpha$  der Wärmestrahlung, die proportional der Temperaturdifferenz  $\Theta_0 - \tau_0$  gesetzt werden kann, Rechnung trägt. Ist der Temperaturgang regelmäßig, so läßt man unter fortwährender Beobachtung desselben das Gas  $n$  Minuten lang strömen, wobei die Kalorimetertemperatur zu Anfang  $\Theta_1$ , am Ende  $\Theta_2$ , die der Luft  $\tau_1$  und  $\tau_2$  ist. Nach Abstellen des Gasstromes wird der Temperaturgang weiter beobachtet. Jetzt seien die Mitteltemperatur  $\Theta_0'$  und  $\tau_0'$ , die mittlere Temperaturänderung pro Minute  $\Delta\Theta_0'$ , so daß gilt

$$\Delta\Theta_0' = K + \alpha(\Theta_0' - \tau_0')$$

<sup>1)</sup> Die Temperatur der Luft ist nicht sehr exakt definiert. Genauere Methodik siehe später.

Aus den beiden Gleichungen ist  $K$  und  $a$  zu berechnen. Für die nicht durch das Gas hervorgerufene Zunahme der Kalorimetertemperatur während des Gasstroms ergibt sich dann

$$\Sigma \Delta \Theta_0'' = n \left[ K + a \left( \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2} - \frac{\tau_1 + \tau_2}{2} \right) \right]$$

Ist die Wärmekapazität des Kalorimeters  $w$ , so ist diesem durch das Gas nur die Wärmemenge  $w[\Theta_2 - \Sigma \Delta \Theta_0'' - \Theta_1]$  zugeführt worden und die mittlere spezifische Wärme ist gegeben durch die Gleichung

$$m c_{m,p} \left( T_2 - \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2} \right) = w [\Theta_2 - \Sigma \Delta \Theta_0'' - \Theta_1],$$

wo  $\frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2}$  gleich der früher mit  $T_1$  bezeichneten Temperatur ist

Die Versuchsergebnisse Regnaults, die sich auf ein Temperaturgebiet von etwa  $300^\circ$  beziehen ( $-30^\circ$  bis  $+270^\circ$ ) und vielfach eine Genauigkeit von etwa 1% besitzen<sup>1)</sup>, sind in der folgenden Tabelle 10 vereinigt<sup>2)</sup>

Wesentliche Vereinfachungen an der Apparatur Regnaults brachte E. Wiedemann<sup>3)</sup> an, der den Apparat viel kleiner gestaltete. Seine Apparatur ist in Fig. 32 wiedergegeben<sup>4)</sup>

Das Gaseservoir ist nach dem Vorbild von Delaioche und Bérard ein gasdichter Kautschukbeutel (20 l Inhalt). Aus ihm wird das Gas durch die Apparatur gedrückt, indem Wasser aus der Flasche  $D$  in die auf einer Dezimalwaage  $W$  stehende Flasche  $A$  fließt und Luft aus  $A$  nach der Flasche  $B$  befördert, wobei gleichzeitig der Beutel  $C$  zusammengepreßt wird. Aus der Gewichtszunahme von  $A$  hat man in ganz einfacher Weise das Volumen des aus  $C$  entweichenden Gases, dessen Druck mittels des Wassermanometers  $P'$  und dessen Temperatur bei  $ef$  gemessen wird<sup>5)</sup>. Bei  $ef$  wird völlige Gleichheit der Temperatur von Rohrwandung und Gas dadurch erzielt, daß der Gasstrom erst das Thermometer  $t$  von innen, dann das Innenrohr  $ef$  von außen umspült,  $g$  ist ein schützender Kasten. Mit diesem Apparat kontrollierte Wiedemann auch gelegentlich die Temperatur der aus dem Heizraum abziehenden Gase.  $H$  ist ein Blasenähler mit  $H_2SO_4$ ,  $J$  eine mit Glas-

<sup>1)</sup> Siehe v. B. K. Scheel u. W. Heuse Berl. Ber. 1913, S. 47.

<sup>2)</sup> Tab. 10 nach F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen S. 198. In Tab. 10 kommen auch Dämpfe vor, für welche dieselben Gesetze wie für Gase gelten. Dämpfe nennt man bekanntlich Gase bei Drucken und Temperaturen in der Nähe ihres Kondensationspunktes.

<sup>3)</sup> E. Wiedemann, Ann. d. Phys. (2), 157, 1 (1876), (3), 2, 213 (1877).

<sup>4)</sup> Fig. 32 nach O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik Bd. III, S. 244.

<sup>5)</sup> In obiger Weise ist jede Berührung des Gases mit einer wegen Löslichkeit und Dampfspannung lastigen Spezifität vermieden.

Tabelle 10

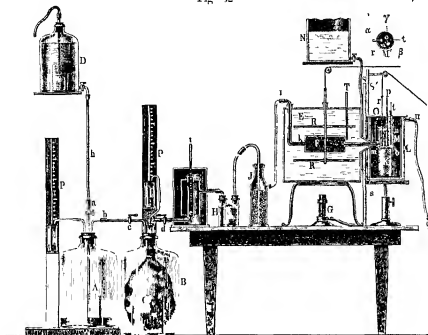
Mittlere spez. Wärme bei konstantem Druck nach H. V. Regnault<sup>1)</sup>

Gasart	Formel	Mittlere spez. Wärme pro g	Molekulargewicht	Molekulärwärme	Temperatur gebiet <sup>2)</sup> °C (ZT = Zimmertemperatur)	Zahl der Atome im Molekül
Luft	—	[0,2375] <sup>3)</sup>	—	—	—30 bis +200	
Stickstoff	N <sub>2</sub>	0,2483 <sup>4)</sup>	28,08	6,846	ZT „ 200	2
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	0,2175	32,00	6,960	ZT „ 200	
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	3,4090	2,016	6,873	ZT „ 200	
Kohlenoxyd	CO	0,2450	28,00	6,860	ZT „ 190	
Stickoxyd	NO	0,2317	30,04	6,960	ZT „ 170	
Chlor	Cl <sub>2</sub>	0,1210	70,9	8,579	ZT „ 200	
Chlorwasserstoff	HCl	0,1452	36,458	6,752	ZT „ 200	
Brom	Br <sub>2</sub>	0,0755	159,92	8,876	88 „ 228	3
Kohlensäure	CO <sub>2</sub>	0,1843	44,00	8,109	—80 „ +10	
		0,2025		8,910	10 „ 100	
		0,2169		9,544	100 „ 200	
Stickoxydul	N <sub>2</sub> O	0,2262	44,08	9,970	ZT „ 180	3
Schwefeldioxyd	SO <sub>2</sub>	0,1544	64,06	9,891	ZT „ 200	
Schwefelwasserstoff	SH <sub>2</sub>	0,2482	34,086	8,290	ZT „ 210	
Wasser	H <sub>2</sub> O	0,4805	18,016	8,657	125 „ 215	4
Schwefelkohlenstoff	CS <sub>2</sub>	0,157	76,12	11,95	70 „ 194	
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	0,5084	17,064	8,675	ZT „ 218	
Phosphortrichlorid	PCl <sub>3</sub>	0,1847	187,35	18,50	111 „ 246	
Antimontrichlorid	SbCl <sub>3</sub>	0,1122	181,35	20,35	159 „ 268	5
Methan <sup>5)</sup>	CH <sub>4</sub>	0,5990	16,082	9,106	ZT „ 208	
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	0,1567	119,36	18,70	117 „ 228	
Silbortetrachlorid	SiCl <sub>4</sub>	0,1322	141,80	18,7	90 „ 284	
Zinntrichlorid	SnCl <sub>4</sub>	0,0480	260,80	24,49	149 „ 273	6
Titantrichlorid	TiCl <sub>4</sub>	0,129	189,90	24,50	162 „ 272	
Methylalkohol	CH <sub>3</sub> OH	0,458	32,08	14,67	101 „ 223	
Aethylen <sup>6)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,404	28,03	11,32	ZT „ 200	
(Chloräthyl)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	0,278	64,49	17,61	ZT „ 203	7
Bromäthyl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	0,190	190,0	20,71	78 „ 196	
Aethylmercaptan <sup>7)</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	0,401	62,11	24,91	120 „ 223	
Propionitril <sup>8)</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN	0,426	55,08	23,46	114 „ 221	
Acetylchlorid	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	0,229	98,93	22,65	111 „ 221	über 5
Alkohol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,458	46,05	20,86	114 „ 222	
Aceton	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0,4125	58,05	28,9	129 „ 233	
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,975	78,05	20,27	116 „ 218	
Aether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,480	74,08	35,56	65 „ 280	über 5
Aethylacetat <sup>10)</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	0,401	88,06	35,31	115 „ 219	

<sup>1)</sup> Regnault gibt meist noch mehr Dezimalen an, obwohl schon die vierte und bei vielen Substanzen die (zweite und) dritte unsicher ist.

peilen gefüllte Flasche, um mitgerissene  $H_2SO_4$  festzuhalten  $F$  ist der Heizraum, der sich in dem mit Wasser oder Paraffin gefüllten Bade  $E$  (Kupferkasten von 20 cm Höhe, 18 cm Breite und 21 cm Länge) befindet,  $H$  ist ein Rührer,  $T$  ein Thermometer.  $F$  ist eine um 11 cm

Fig. 92



lange, 4 cm weite Kupferrohre, die mit Kupferspänen dicht gefüllt ist Durch die mittels der Späne dem Gase dargebotene große Oberfläche wird ein sehr rascher Wärmeausgleich zwischen Gas und Heizraum herbeigeführt Durch dieses von Wiedemann eingeführte Prinzip wird

<sup>2)</sup> Abgetrennt

<sup>3)</sup> Nicht pro Gramm, sondern pro Liter von 0° und 760 mm Druck

<sup>4)</sup> Nicht direkt bestimmt, sondern aus den Werten für Luft und Sauerstoff berechnet

<sup>5)</sup> Aus Natriumacetat und Kalk bereitet Nach der Analyse nicht ganz rein

<sup>6)</sup> Aus Alkohol und Schwefelsäure bereitet, mit konz Schwefelsäure und Kalilauge gewaschen, zweifelsfrei rein

<sup>7)</sup> Aus konz Salzsäure und abs Alkohol bereitet mit Wasser gewaschen, verdunstet, mit Chlorcalcium getrocknet und darüber destilliert

<sup>8)</sup> Aus Schwefelkalkum und athylschwefelsaurem Kalk, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium destilliert

<sup>9)</sup> Aus Cyankalium und athylschwefelsaurem Kalk

<sup>10)</sup> Aus Natriumacetat und athylschwefelsaurem Kalk

die viel kleinere Dimensionierung der Apparatur ermöglicht. Das Heizbad besitzt eine Ausbauchung nach Regnault bei  $l$ , aus welcher das Gasabführungsrohr nur ganz wenig herausragt<sup>1)</sup>. Letzteres ist wieder durch einen Korken mit dem entsprechenden Kalorimeterteil verbunden.  $S$  ist ein Schirm, der das Kalorimeter vor Strahlung schützt. Das kleine silberne Kalorimeter  $M$  (5,5 cm hoch, 4,2 cm weit, 60 g Wasser) ist auf den Korken  $K$  gesetzt und steht in dem Gefäß  $L$ , das von einem Wassermantel definierter Temperatur umgeben ist. In der oberen Zeichnung bei  $M'$  ist ein Querschnitt des Kalorimeters gezeichnet. Man sieht den Rührer  $r$ , das Thermometer  $t$  und drei silberne vertikal stehende Zylinder  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  (41 mm hoch, 9 mm weit), welche dicht mit Silberspanen gefüllt sind. Das Gas stricht von unten nach oben durch den Zylinder  $\alpha$ , von oben nach unten durch  $\beta$  und wieder von unten nach oben durch  $\gamma$ , um bei  $p$  nach vollgegebener Wärmeabgabe zu entweichen.

Die Versuchsergebnisse Wiedemanns, die sich auch nur bis 200° erstrecken und etwa den gleichen Genauigkeitsgrad wie die sich gut anschließenden von Regnault besitzen, sind in der folgenden Tabelle<sup>2)</sup> zusammengestellt.

Tabelle 11

Mittlere spez. Wärmen bei konst. Druck zwischen 0° und 200° nach E. Wiedemann

Gasart	$c_{m,p}$ in Kalorien
Luft	0,2391
Wasserstoff	3,413
Kohlenoxyd	0,2461
Kohlensäure	0,2175
Stickoxydul	0,2271
Ammoniak	0,3314
Äthylen	0,4186

L. Holboin und L. Austin<sup>3)</sup> unternahmen in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Bestimmungen von mittleren spezifischen Wärmen der Gase bis zu Temperaturen von 800° C, wobei sie in die Methodik die Benutzung von elektrischen Heizvorrichtungen und Thermoelementen einführten. L. Holboin und F. Henning<sup>4)</sup> gelang es

<sup>1)</sup> Das Rohr ist bis  $l$  aus Kupfer, nach  $l$  aus schlecht leitendem Neusilber.

<sup>2)</sup> Tab. 11 nach O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik Bd. III, S. 286.

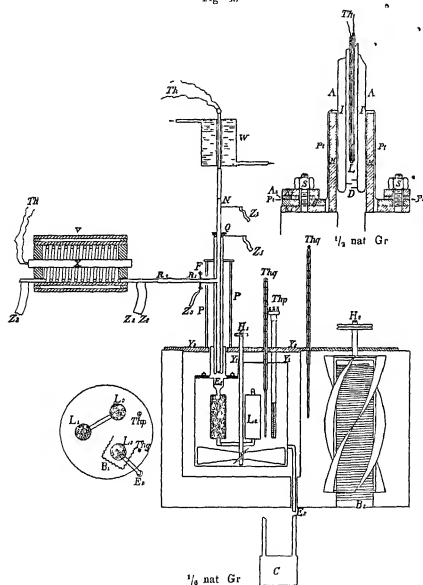
<sup>3)</sup> L. Holboin u. L. Austin, Beil. Ber. 1905, 175, Abh. Phys. Techn. Reichsanst. 4, 131—140 (1905).

<sup>4)</sup> L. Holboin u. F. Henning, Ann. d. Phys. (4), 18, 799—756 (1905), ib. 23, 809—845 (1907).



endlich in einer in derselben Anstalt durchgeführten Untersuchung bei  $N_2$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$  bis zu  $1400^\circ C$  vorzudringen, was vorläufig die

Fig 33



Grenze der Leistungsfähigkeit der Methode zur Bestimmung von  $c_{m,p}$  darstellt. Die Versuchsanordnung von Holboin und Henning ist in Fig 33 dargestellt.

Sie gliedert sich in vier Hauptbestandteile, den Vorwärmer, das Heizrohr, das Kalorimeter und den Gasmeßapparat. Das Gas ( $N_2$ ,  $CO_2$ ) wird den kauflichen Bomben entnommen (Reduzierventil),  $H_2O$  wird in einem Dampfkessel erzeugt. Da die eigentliche Heizvorrichtung nur geringe Wärmekapazität besitzt, müssen die Gase in  $V$  vorgewärmt werden.  $V$  besteht aus zwei durch eine Luftschicht getrennten Schamottehüllen, in denen sich eine Platinschlange befindet, die vom Gase durchströmt und vermittels der Zuleitungsbleche  $Z_2Z_3$  elektrisch geheizt wird. Die Temperatur mißt ein Thermoelement<sup>1)</sup>  $Th$  in der Schutzhülle  $X$ . Das Heizrohr (in Fig. 33 rechts oben) besteht aus zwei konzentrischen Platindröhen  $II$  und  $III$ , die unten bei  $N$  zusammengeschweißt sind,  $Q$  ist ein Schamotteptropfen,  $Z_1Z_1$  (bei  $N$  und  $Q$ ) sind die Zuführungsbleche zur elektrischen Heizung. Die Verbindung zwischen Vorwärmer und Heizrohr, die wegen der Ausdehnung der anstoßenden Apparateile durch die Hitze biegsam sein muß, besorgt ein dünnes Platindröhen  $RR$ , das an den Vorwärmer geschweißt ist und anderseits einen Flansch  $F$  trägt, der mit dem Flansch des Heizrohres vermittels Asbestdichtung und eiserner Schraubchen verbunden ist. Auch  $RR$  wird elektrisch durch  $Z_1Z_1$  geheizt<sup>2)</sup>. Das Kalorimeter ist ein silberner Zylinder, der mit 2,5 l Paraffinöl gefüllt ist<sup>3)</sup>. In ihm befinden sich zur Wärmeabgabe des Gases drei mit Silberspanen gefüllte Röhren  $L_1L_2L_3$  (siehe Fig. 33 links unten), die durch dünne leere Röhren verbunden sind. Das Gas tritt bei  $E_1$  ein, passiert  $L_1L_2L_3$  (auf- und abwärts steigend) und verläßt bei  $E_2$  das Kalorimeter, um zum Gasmeßapparat zu gehen.  $H_1$  ist ein Rührer,  $Th_q$  ein Thermometer,  $Th_p$  ein Platinwiderstandsthermometer. Der halbe Deckel des Kalorimeters bei  $E_1$  ist fest verschraubt, nur  $Y_1Y_1$  ist abnehmbar. Dadurch kann Paraffinöl bis nach  $E_1$  aufgefüllt werden, um sofort von dem eintretenden Gas unter Vermeidung größerer Wärmeverluste nach außen die überschüssige Wärme zu erhalten. Das Kalorimeter steht auf drei Korkunterlagen in einem

<sup>1)</sup> Schließt man zwei Drähte, die aus verschiedenen Metallen (z. B.  $Pt$  und einer Legierung aus  $Pt$  mit 10%  $Rh$ ) bestehen und an ihrem einen Ende vermittels eines beliebigen dritten Metalls oder auch direkt miteinander verlötet sind, mit ihren freien Enden an die Klemmen eines Galvanometers an, so bekommt man eine elektromotorische Kraft (EMK) in dem Stromkreis, wenn Lotstelle und freie Drähtenden nicht gleiche Temperatur haben. Man kann nach Eichung mit bekannten Thermometern auf diese Weise Temperaturen messen. Voraussetzung der Messung ist die Gleichheit der Temperatur der beiden freien Drähtenden. Genaueres später zweites Buch.

<sup>2)</sup>  $Z_2Z_2$  und  $Z_3Z_3$  sind parallel an eine Akkumulatorenbatterie geschaltet.

<sup>3)</sup> Da die hoch einströmenden Gase beträchtliche Wärmemengen an das Kalorimeter abgeben und letzteres durch einige hintereinander angestellte Versuche auf über  $100^\circ$  erhitzt wird, ist Oel statt Wasser genommen. Bei Bestimmung von  $c_p$  des  $H_2O$  Dampfes muß die Kalorimetertemperatur natürlich  $100^\circ$  übersteigen.

zylindrischen Hohlraum, der aus einem Kupferblechmantel mit 15 l Rüböl ausgespart ist.  $H_2$  ist ein Ruhier,  $Th$   $q'$  ein Thermometer,  $B_2$  zwei elektrische Heizspulen zur Konstanthaltung der Temperatur des Rüböls.

Sehr wichtige und schwierige Punkte sind wieder die Verbindung zwischen Heizrohr und Kalorimeter, sowie die Temperaturmessung des in das Kalorimeter eintretenden Gases. An das Heizrohr  $HA$  (Fig. 33 rechts oben) ist ein Platinrohr  $Pt$  angeschweißt, dessen Flansch zwischen zwei Kupfer Scheiben  $K_1, K_1$  durch einen Gummiring  $G$  und Asbestring  $As$  gegen Wärme und Strom isoliert, geklemmt wird. Das untere  $K_1$  ist an den Kalorimeterdeckel gelötet. Die Verbindung ist gasdicht und durch einen Magnesia ring  $MM$  gegen Strahlung von innen geschützt. Das Thermoelement  $Th$  ( $Pt, Pt/Rh$ ), dessen Schenkel durch Quarzrohren isoliert sind, hat seine Lotstelle bei  $L$ . Sie ist vor Strahlungsverlusten nach dem kalten Kalorimeter hin durch die Blenden  $D$  geschützt, deren Gestalt ein den Halbkreis etwas übertreffender Kreisabschnitt war. Bei  $N$  ist an das Platinrohr ein Messingrohr gelötet, in demselben ist ein so gut wie luftdicht schließendes zweites Messingrohr beweglich, das die hier durch Porzellanrohren isolierten Thermoelementdrähte enthält, die durch Asbestwolle festgehalten werden und an der Austrittsstelle mit Siegelack gedichtet sind.  $W$  ist eine Wasserkühlung. Die Versuche wurden mit verschiedenen dicken Thermoelementen angestellt, um mit Sicherheit auf die der Drahtdicke Null entsprechende Temperatur extrapolieren zu können<sup>1)</sup>.

Das bei  $E_2$  austretende Gas gelangt endlich in den Meßapparat<sup>2)</sup>, der analog dem von E. Wiedemann gebrauchten ist. Das Auffangen des Gases in dem Gummibeutel und seine Messung ist hier nur an das Ende der Apparatur verlegt.

Holboirn und Hennings erhielten für die mittleren spezifischen Wärmen zwischen 0 und  $\Theta$  folgende in einem Bereich von 0 bis 1400° gültige Formeln, die einen Fehler von 1% haben dürften

Tabelle 12

$$\begin{aligned} N_2 \quad c_{m,p}^{0,\Theta} &= 0,2370 + 0,000019 \Theta \\ CO_2 \quad c_{m,p}^{0,\Theta} &= 0,2010 + 0,0000742 \Theta - 0,000000018 \Theta^2 \\ H_2O \quad c_{m,p}^{100,\Theta} &= 0,4669 - 0,0000168 \Theta + 0,000000044 \Theta \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Die glühende metallische Lotstelle verliert Wärme durch Strahlung und Leitung. Die letzteren Wärmeverluste sind neben den ersten bei den dünnen Drahten zu vernachlässigen. Durch die Strahlungsverluste ist die Temperatur der Lotstelle stets niedriger als die des Gases. Mit Verminderung der Drahtdicke werden die Strahlungsverluste kleiner und es tritt eine immer weitere Annäherung zwischen der Temperatur von Lotstelle und Gas ein.

<sup>2)</sup> Eine Abbildung des Meßapparates siehe bei L. Holboirn u. L. Austin Abh. Phys. Techn. Reichsanst. 4, 199 (1904).

Wii fügen noch die von Holboin und Austin (1 c) gefundenen Daten für Sauerstoff und Luft hinzu

Tabelle 13

Gasart	Temp. Gebiet	$c_{v,p}$
Sauerstoff	20—440° C	0,224
	20—630 „	0,230
Luft	20—440° C	0,237
	20—630 „	0,243
	20—880 „	0,248

### Bestimmung von spezifischen Wärmen bzw. Molekularwärmen bei konstantem Volumen ( $c_v$ bzw. $C_v$ )

Zur Bestimmung der wahren spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen  $c_{v,w}$  hat F. Volle<sup>1)</sup> im Neinstschen Institut eine elektrische Methode ausgearbeitet. Nach ihr wird eine gemessene, abgeschlossene Gasmasse durch Zufuhr einer bekannten Menge elektrischer Energie mittels eines dünnen Platindrahtes erwärmt, und die dadurch bewirkte Drucksteigerung, aus der sich die Temperaturerhöhung berechnen läßt, manometrisch (photographisch) registriert. Eine weitere bei tiefen Temperaturen brauchbare Methode zur Bestimmung von  $c_{v,w}$  ist gleichfalls im Neinstschen Institut von A. Eucken<sup>2)</sup> ausgearbeitet worden. Sie beruht darauf, daß die Wärmekapazität eines elektrisch beheizbaren Stahlzylinders ohne und mit Gasfüllung bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wird. Hierbei ist der Stahlzylinder, um Wärmeaustausch zu verhindern, in ein evakuiertes Gefäß geschlossen, das in Kaltebäder taucht. Die Methode ist nur bei tiefen Temperaturen (etwa —100 bis —273° C) brauchbar, weil nur bei diesen die Wärmekapazität des Zylinders klein wird (s. w. u.), doch muß auch dann noch zur Einzelung größerer Genauigkeit bei relativ hohen Drucken des Gases gearbeitet werden. Wii werden die Resultate der Euckenschen Untersuchung weiter unten besprechen.

Die wichtigste Methode zur Bestimmung der mittleren spezifischen Wärme von Gasen bei konstantem Volumen  $c_{m,w}$  ist die Explosions- oder Verpuffungsmethode, welche Daten zwischen Zimmertemperatur und sehr hohen Temperaturen liefert.

Das Prinzip der Methode ist das folgende: Man mischt eine be-

<sup>1)</sup> F. Volle, Inaug. Diss. Univ. Berlin 1908.

<sup>2)</sup> A. Eucken, Beil. Ber. 1912, 141—151.

kannte Menge (Molzahl) eines explosiblen Biennngases (z B Knallgas, d h äquivalente Mengen  $H_2$  und  $O_2$ ) in einem drucksicheren metallischen Gefäß mit einer bekannten Menge eines inerten Gases, das an der Explosionsreaktion nicht teilhat. Bei Zündung liefert das explodierende Biennngas eine große Warmemenge, die das inerte Gas und das Reaktionsprodukt (Wasserdampf) bei konstantem Volumen der Bombe auf eine hohe Temperatur bringt. Kann man die dem inerten Gas zugeführte Warmemenge und die damit erreichte hohe Temperatur des inerten Gases ermitteln, so kennt man auch den Wert von  $c_{m,v}$ . Das Gasgemisch, dessen Anfangstemperatur  $\theta_1$  sei, kommt auf seine Höchsttemperatur  $\theta_2$  in dem Moment, wo das explosive Biennngas vollständig reagiert hat. Hierbei ist Voraussetzung, daß in der kurzen Zeit der Explosion keine nennenswerten Wärmeverluste nach außen durch Konvektion, Leitung oder Strahlung auftraten<sup>1)</sup>. Ebenso ist vorausgesetzt, daß alle bei der Explosion frei werdende Energie zur Erhitzung der Gasmassen verwendet wird, und daß sie nicht etwa teilweise in kinetische Energie bewegter Gasmassen (Ausbildung von Explosionswellen siehe später) verwandelt wird. In diesen letzteren Fällen müßte notwendigerweise die maximale Temperatur niedriger als im vorausgesetzten Falle sein. Laßt man nach Beendigung der Explosion das Gasgemisch sich wieder bis zur Anfangstemperatur  $\theta_1$  abkühlen, so wird die Warmemenge<sup>2)</sup>

$$(\theta_2 - \theta_1) [m \cdot C_{v,a} \nu_2 \theta_1 + n \cdot C_{v,b} \nu_2 \theta_1]$$

durch die Bombe nach außen, z B an ein umgebendes Wasserbad, gegeben, wenn  $m$  Mole Reaktionsprodukt (z B  $H_2O$ ) entstanden sind und  $n$  Mole inertes Gas vorhanden sind und wenn ferner  $C_{v,a} \theta_1$  bzw  $C_{v,b} \theta_1$  die mittleren Molekularwärmen des Reaktionsproduktes bzw inerten Gases sind. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (Eindeutigkeitsprinzip) muß die nach außen gegebene Warmemenge unter den oben genannten Voraussetzungen gleich der Änderung der gesamten Systemenergie beim Uebergang aus dem Zustand vor der Explosion in den nach der Explosion bei der Temperatur  $\theta_1$  sein. Bei dem ganzen Vorgang ist das inerte Gas unverändert geblieben und nur das Knallgas der Temperatur  $\theta_1$  hat sich in Wasserdampf der Temperatur  $\theta_1$  verwandelt. Die beim Uebergang von so viel Knallgas, als 1 Mol  $H_2O$  entspricht, in Wasserdampf bei  $\theta_1$  und konstantem  $v$  auftrietende Energiemenge  $U_{\theta_1} = Q_{\theta_1}$  ist eine vom Druck in den weitesten Grenzen unab-

<sup>1)</sup> Diesbezügliche Korrekturen siehe bei N Bjerrum, *Zs f phys. Chem* 79, 513—550 (1912).

<sup>2)</sup> Wir denken uns  $\theta_1$  genügend hoch, damit das Wasser dampfförmig bleibt. Eine Kondensation bringt eine leicht zu überschende geringe Modifikation in die Rechnung.

hangige, sehr wohl bekannte Größe und wird, da sie in einem Kalorimeter bei konstantem Volumen ohne Gelegenheit zur Arbeitsleistung ganz als Wärme erscheint, Reaktionswärme oder Wärmetonung genannt. Es gilt dann weiter

$$m Q_{n_1} = (\Theta_2 - \Theta_1) [m C_{r,a}^{n_1, n_1} + n C_{r,b}^{n_1, n_1}]$$

oder

$$Q_{n_1} = (\Theta_2 - \Theta_1) [C_{r,a}^{n_1, n_1} + C_{r,b}^{n_1, n_1}],$$

wenn  $n$  die Molzahl meiten Gases bedeutet, die auf 1 Mol des Reaktionsproduktes kommt. Die Maximaltemperatur  $\Theta_2$ , die das explodierte Gasgemisch erreicht, findet man nun durch Messung des auftretenden Maximaldruckes  $P$  unter Zugrundelegung der Gasgesetze. Bedeutet  $p_e$  den Druck der explodierten Gas Mischung nach Abkühlung auf die Endtemperatur = Anfangstemperatur  $\Theta_1$ , so gilt

$$\frac{P}{p_e} = \frac{\Theta_2 + 273}{\Theta_1 + 273} \quad \text{oder} \quad \Theta_2 = \frac{P(\Theta_1 + 273)}{p_e} - 273.$$

Diejenige Größe, die man direkt experimentell ermittelt (s. w. u.), ist der Ueberschuß des Maximaldruckes  $P$  über den Anfangsdruck  $p_a$  des explosionsfähigen Gemisches, der also ebenfalls gemessen werden muß. Die Größen  $p_a$  und  $p_e$  sind nur bei solchen explosibeln Brenngasen identisch, bei denen die Reaktion ohne Aenderung der Molzahl verläuft, da ja nach der Gasgleichung  $pr = nRT$  und dem Daltonschen Gesetz der Gasdruck bei gegebenen  $n$  und  $T$  nur von der Molzahl  $n$ , unabhängig von der Gasart, bestimmt wird. Weiß man nun die Größe  $C_{r,a}^{n_1, n_1}$  des Reaktionsproduktes als Temperaturfunktion, so kann man auch die Größe  $C_{r,b}^{n_1, n_1}$  aus der angeführten Gleichung berechnen, da alle übrigen Größen bekannt sind. Durch Variation der Größe  $n$  hat man es in der Hand, die maximale Temperatur des Gasgemisches beliebig zu variieren und so die Größe  $C_{r,b}^{n_1, n_1}$  als Temperaturfunktion zu ermitteln. Uebrigens sieht man aus der gegebenen Gleichung, daß man ebensogut bei bekanntem  $C_{r,b}^{n_1, n_1}$  die Molekularwärme des Reaktionsproduktes bestimmen kann<sup>1)</sup>.

Die Ermittlung des maximalen Explosionsdruckes ist nun bei den

<sup>1)</sup> Zur Bestimmung von Absolutwerten kann man also v. B. so verfahren, daß man aus den Holborn und Henning'schen Werten  $C_{m,p}$  für  $N_2$  z. B. durch Subtraktion von  $R$  die Größe  $C_{m,v}$  ermittelt und der Bestimmung von  $C_{m,v}$  für Wasserdampf durch Knallgasexplosionen mit beigemischtem Stickstoff zugrunde legt. Man kann weiter auch Knallgas mit Argon mischen dessen  $C_{m,v}$  konstant 2,98 (s. w. u.) bleibt und daraus die Temperaturfunktion  $C_{m,v}$  von Wasserdampf ermitteln. Weiß man einmal  $C_{m,v}$  von  $H_2O$ , so kann man dann für alle möglichen meiten Gase  $C_{m,v}$  aus Knallgasexplosionen finden. Siehe hierzu M. PIER, ZS f. phys. Chem. 62, 400 (1908) und ZS f. Elektrochem. 15, 139 (1909), sowie N. RYERUM, ZS f. Elektrochem. 18, 102 (1912).

verschiedenen Forscher auf diesem Gebiete eine verschiedene gewesen. Die Ausbildung der Methodik war an die Ueberwindung beträchtlicher experimenteller Schwierigkeiten geknüpft. Sie bietet ein ähnliches lehrreiches Bild dar, wie die im vorliegenden geschilderte Entwicklung der experimentellen Bestimmung von  $c_p$ .<sup>1)</sup> Die ersten Messungen von Explosionsdrücken stammen von R. Bunsen<sup>2)</sup>, der das auf der Verschlussplatte des zylindrischen Explosionsgefäßes lastende Gewicht bestimmte, das der Explosionsdruck eben noch heben konnte. J. Vieille<sup>3)</sup> und M. Berthelot und J. Vieille<sup>4)</sup> benutzen die Stoßwirkung der Explosion auf einen Kolben und ermittelten aus den dem Kolben erteilten Beschleunigungen die Maximaldrücke. E. Mallard und H. Le Chatelier<sup>5)</sup> benutzen in einer großartigen Untersuchung, die den Regnaultschen Bestimmungen  $c_{m,p}$  an die Seite zu stellen ist, ein Bourdonsches Manometer<sup>6)</sup>, das statisch die maximalen Drücke mißt. A. Langen<sup>7)</sup> verwendete in einer ausgezeichneten Untersuchung zum Unterschiede von den früheren Beobachtern als Explosionsgefäß eine 34 l fassende stahlene Hohlkugel, in deren Mitte das Gas elektrisch gezündet wurde. Da die Oberfläche bei Kugelgestalt gegenüber dem Volumen möglichst klein ist, sind so die Wärmeverluste möglichst gering. Langen verwendete als Druckmesser einen Federindikator, wie er in der Technik gebräuchlich ist.<sup>8)</sup> Der Federindikator mißt die Drücke statisch, er wurde ein vollkommenes Meßinstrument darstellen, wenn er den Drücken, die die Gasmasse der Bombe auf ihn ausübt, sofort folgte, ohne dabei selbst in Eigenschwingungen zu geraten.

Die aus dem unvollkommenen Funktionieren des Federindikators entstehende Schwierigkeit ist von M. Prie<sup>9)</sup> überwunden worden, nachdem

<sup>1)</sup> Wir können uns mit die großen Züge dieser Entwicklung eingehen und empfehlen sehr die vergleichende Betrachtung der in der unten gegebenen Literatur verzeichneten Abhandlungen.

<sup>2)</sup> R. Bunsen, Ann. d. Phys. (2), **131**, 161—179 (1867).

<sup>3)</sup> J. Vieille, C. R. **96**, 116, 1218, 1358 (1883), M. Berthelot u. J. Vieille, C. R. **95**, 1280 (1882), Ann. chim. phys. (6) **4**, 13 (1883).

<sup>4)</sup> E. Mallard u. H. Le Chatelier, Ann. des Mines (8), **4**, 379—559 (1884), Teil einer größeren Arbeit daselbst mit dem Titel Recherches experimentales et theoriques sur la combustion des melanges gazeux explosifs, mit ausgezeichneten und ausführlichen Abbildungen ihrer Apparate.

<sup>5)</sup> Siehe v. B. O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik Bd. I, S. 449.

<sup>6)</sup> A. Langen, Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Ingenieurwesens, Heft 8, 54 S., Berlin, J. Springer 1903, mit Abbildungen seiner Apparate und insbesondere seines Federindikators.

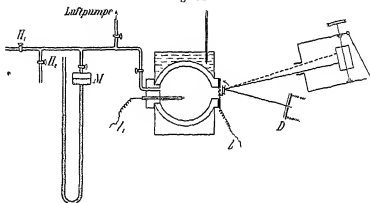
<sup>7)</sup> Vgl. v. B. A. Grambois, Die Umsetzung und Verwertung der Energie in Maschinen u. A. Miethe, Technik des 20. Jahrhunderts Bd. III, Braunschweig, G. Westermann 1912.

<sup>8)</sup> M. Prie, Zs. f. phys. Chem. **62**, 385—419 (1908), **66**, 759—762 (1909), Zs. f. Elektrochem. **15**, 536—540 (1909), **16**, 597—603 (1910).

er viele Versuche mit Feder- und Flüssigkeitsindikatoren angestellt hatte. Die beste Versuchsanordnung PIERIS ist in Fig. 34 schematisch abgebildet.

PIERIS verwendete wie LANGEN eine große, 35 l fassende stählerne Hohlkugel, die sich in einem Wasserbade konstanter Temperatur befindet. Sie trägt auf der einen Seite ein Ventil<sup>1)</sup> zum Füllen der Bombe mit der Gasmischung, sowie eine Verschraubung zur Aufnahme der Zündvorrichtung, während auf der anderen Seite die Vorrichtung zur Druckmessung sitzt. Die Kugel wird zunächst bei geschlossenen Hähnen

Fig. 34



$H_1$  und  $H_2$  evakuiert, dann durch  $H_2$  bzw.  $H_1$  die Gase hereingelassen, wobei der jeweilige Druck, bis zu dem das Gas aufgefüllt wird, mit dem Manometer  $M$  abgelesen wird. Die Zündvorrichtung besteht in einem eingeschraubten, axial durchgebohrten Messingzylinder, durch dessen Bohrung, durch Porzellan isoliert, gasdicht ein oben umgebogener Nickeldraht geführt ist. Verbindet man die Bombenwand und den Nickeldraht mit den Polen eines Induktionsapparats, so kann man das Gasgemisch zünden. Als Vorrichtung zur Druckmessung dient nun eine elastisch gewellte kreisförmige Stahlmembran von ca. 0,1 mm Dicke und 5 cm Durchmesser, deren 1 cm vorstehender Rand zwischen zwei eiserne Ringe gequetscht wird. Membran, Ringe und Bombe werden miteinander verlötet. Eine derartige Membran zeigt für einen Überdruck von 1 kg/qcm in der Mitte eine Hebung von ca. 0,1 mm, die bei den auftretenden Überdrücken, die die Größenordnung von 5 Atm haben, durch eine Spiegelablesung vergrößert werden muß. Zu diesem Zweck ist in der Entfernung des halben Radius vom Mittelpunkt der Stahlmembran auf diese ein kleines, rechtwinklig gebogenes Messingblech gelötet, auf welches wieder ein kleiner silberner Hohlspiegel gekittet ist. Auf den Hohlspiegel fällt durch ein Diaphragma  $D$  ein Strahl einer Bogenlampe und wird

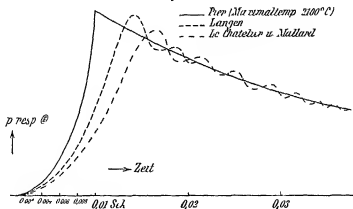
<sup>1)</sup> In Fig. 34 ist statt des Ventils schematisch ein Metallhahn gezeichnet.



auf eine mit Bromsilbernegativpapier bekleidete Zylinderwalze reflektiert. Der Lichtzeiger schiebt auf der mit bekannter Geschwindigkeit (2 Umdrehungen pro Sekunde) rotierenden, exponierten Zylinderwalze eine Druckzeitkurve auf, da die Abszissen der Zeit, die Ordinaten dem jeweiligen Druck proportional sind. Der Ausschlag auf dem photographischen Papier betrug bei der Prieischen Versuchsanordnung etwa 1,1 cm pro 1 kg Überdruck auf 1 qcm. Den Typus der mit Hilfe des geschilderten Druckmessers, der außerordentlich rasch dem Innendruck folgt, aufgenommenen Kurven bietet die ausgezogene Kurve von Fig. 35 für eine Knallgasexplosion unter Beimischung eines weiten zweiatomigen Gases (s. w. u.) (Maximaltemperatur  $2100^{\circ}\text{C}$ ).

Wie man sieht, steigt die Zeitdruckkurve bei der rasch erfolgenden Explosion steil an, erreicht mit einer nach oben gerichteten scharfen Spitze den genau markierten, direkt ablesbaren Maximaldruck und sinkt allmählich infolge der Abkühlung der Gasmasse auf den Druck bei Zimmertemperatur herab. Eigenschwingungen der Stahlmembran fehlen völlig. Bei den beiden anderen eingezeichneten Kurven, die Versuchen von Langen und Le Chatelier mit den von ihnen angewendeten Indikatoren entsprechen, sieht man, daß diese infolge der bei der Explosion

Fig. 35



geschraubt. Dieser Hohlraum kommunizierte mit einem Dreiweghahn, durch welchen der Hohlraum entweder mit einer  $\text{CO}_2$ -Bombe und geeignetem Manometer oder mit der Atmosphäre in Verbindung gebracht werden konnte. Durch Drehen des Dreiweghahnes konnte bei dauernder Belastung des geeichten Manometers eine schnelle Belastung und Entlastung des Membranimplikators vorgenommen und die Eichkurve photographisch aufgenommen werden.

Die von Pier ausgearbeitete Methode ist dann von N Bjerrum<sup>1)</sup> im Neustschens Institut noch weiter verfeinert worden, wobei Bjerrum insbesondere die Korrekturen wegen der unvermeidlich eintretenden Wärmeverluste anbrachte.

Mit Hilfe der geschilderten Explosionsmethode bestimmte Pier die mittleren Molekularwärmen  $C_{m,0}$  von dem einatomigen Gas Argon, von den zweiatomigen Gasen  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  und dem dreiatomigen Wasserdampf, Bjerrum die von dem einatomigen hoch erhitzten Joddampf<sup>2)</sup> und von den dreiatomigen Gasen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ . Die mittlere Molekularwärme  $C'_{m,0}$  des einatomigen Argon und Jod fanden Pier und Bjerrum bis über  $2000^\circ\text{C}$  hinauf konstant zu nahe 3 cal. Dieser Betrag kommt also auch der wahren Molekularwärme  $C_{m,0}$  dieser Gase zu. Die von Pier bestimmten mittleren Molekularwärmen  $C_{m,0}^{\text{Bj}}$  nebst den wahren Molekularwärmen  $C_{m,0}^{\text{H}}$  von  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  und einige Daten von Holboin und Henning sind in Tab 14 verzeichnet, deren dritte und vierte Spalte später erklärt werden soll.

Tabelle 14  
Wasserstoff

$\theta$	Beobachtet $C_p$	Berechnet $E$ $\nu = 10 \mu$ ( $\nu = 10^{14}$ )	Berechnet $N$ und $L$ $\nu = 2,0 \mu$ ( $\nu = 1,5 \cdot 10^{14}$ )
		$C_p$	$C_p$
$18^\circ\text{C}$	4,9—5,2 aus $C_p/C_p$	4,96	4,96
	$C_{m,0}^{\text{Bj}}$	$C_{m,0}^{\text{H}}$	$C_{m,0}^{\text{H}}$
1413	5,34	5,37	5,97
1492	5,42	5,45	5,44
1835	5,52	5,54	5,52
2017	5,61	5,61	5,59
2250	5,72	5,69	5,67

<sup>1)</sup> N Bjerrum, Zs f phys. Chem. 79, 513—550 (1912), ib. 81, 281—297 (1912) Zs f Elektrochem. 17, 731—734 (1911), 18, 101—104 (1912). Siehe auch H. Bude, Inaug. Diss. Univ. Berlin 1912.

<sup>2)</sup> Durch Explosion von geeigneten Mischungen von Knallgas mit HI erhält man wegen völligen Zerfalls von HI in die Elemente und wegen völliger Dissoziation von  $\text{I}_2$  in die Iodatome die Molekularwärme von einatomigem Iod.

## Stickstoff

O	Beobachtet $C_p$	Bezeichnet E $\lambda = 1,6 \mu$ ( $\nu = 0,83 \cdot 10^{14}$ )	Bezeichnet N und L $\lambda = 2,59 \mu$ ( $\nu = 1,2 \cdot 10^{14}$ )
		$C'_1$	$C'_1$
18° C	4,84 aus $C_p$ $C'_1$	4,96	4,96
	$C_m^{a, u}$	$C_m^{a, u}$	$C_m^{a, u}$
200	4,73	4,97	5,00
690	4,91	5,10	5,19
1000	5,25	5,91	5,38
1947	5,91	5,50	5,53
2000	5,78	5,78	5,78
2500	5,93	5,93	5,93

Die von Pieri und Bjerium beobachteten mittleren Molekulargewichten der diatomigen Gase  $H_2O$  und  $C_2O$  nebst einigen wahren Molekulargewichten und einigen Daten von Holboirn und Henning sind in Tab 15 und 16 zu finden

Tabelle 15  
Wasserdampf

T (Grad abs)	$C_p$ bei ( $\lambda_1 = 1,6 \mu$ $\nu$ $= \lambda_2 = 1,3 \mu$ )	$C_1$ beob	Beobachtet
323	6,02	5,96	Neimst, Verh d D Physik Ges 12, 117 (1910)
543	6,94	6,40	Holboirn und Henning, ungenuehnet von Levy ebenda 12, 329 (1910)
723	6,67	6,80	
	$C_p$ (383°, T°)	$C_1$ (383°, T°)	
	bei	beob	
893	6,55	6,91	Holboirn und Henning, Ann d Phys [4], 23 899 (1907)
1273	6,95	6,95	
1600	7,36	7,40	
	$C_p$ (291°, T°)	$C_p$ (291°, T°)	
	bei	beob	
2084	7,99	7,92	Mittelwerte aus den umgerechneten Pierischen Versuchen
2383	8,54	8,54	
2650	9,14	9,87	
2936	9,9	10,0	Bjerium, nach der Explosionsmethode
3181	10,7	10,5	
3337	11,3	10,9	

Tabelle 16  
Kohlendioxyd

$t$	Beobachtet $C_p$	Berechnet $E$ $\nu_1 = 11,7 \mu$ $(\nu_1 = 0,30 \cdot 10^{14})$ $\nu_2 = \nu_3$ $= 6,2 \mu$ $(\nu_2 = \nu_3 = 0,48 \cdot 10^{14})$ $C_v$	Berechnet $N$ und $L$ $\lambda_1 = 8,1 \mu$ $\lambda_2 = \lambda_3$ $= 3,0 \mu$ $C_v$	Berechnet $N$ und $L$ $\lambda_1 = 14,7 \mu$ $\lambda_2 = 4,8 \mu$ $\lambda_3 = 2,7 \mu$ $C_v$
$10^3 \text{ C}$	7,09 aus $C_p, C_v$ $C_m^{0,0}$	6,87 $C_m^{0,0}$	6,85 $C_m^{0,0}$	7,24 $C_m^{0,0}$
300	7,48	7,44	7,44	7,67
630	8,60	8,66	8,67	8,47
1000	9,33	9,34	9,35	9,00
1364	9,84	9,87	9,80	9,40
1611	9,98	10,07	10,03	9,62
1879	10,28	10,23	10,21	9,81
2210	10,47	10,45	10,48	10,04

Von anderen Methoden zur Bestimmung von  $C_{m,0}$  sei nur noch auf die von E Sarrau und J Vieille<sup>1)</sup> mit Hilfe des Zeiquetschungsmanometers und auf die von J Joly<sup>2)</sup> mit Hilfe des Dampfkalometers verwiesen<sup>3)</sup>

Einen Ueberblick über eine Anzahl von wahren Molekulärwarmen  $C_{m,0}$  einiger wichtiger Gase durch ein Temperaturgebiet von 0 bis 2000° C gibt endlich eine von W. Nernst<sup>4)</sup> aufgestellte Uebersichtstabelle 17, die neben älteren Daten von Regnault, Wiedemann, Stiecker<sup>5)</sup> auch Daten von Untersuchungen im Nernstschen Institut enthält

### Bestimmung von $c_p/c_v$ bzw $C_p/C_v$ 6)

Außer den geschilderten Methoden zur Messung von  $c_p$  und  $c_v$  gibt es noch solche, die zur Bestimmung der Verhältniszahl  $\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_v}$

<sup>1)</sup> E Sarrau u J Vieille, C R 95, 26, 133, 181 (1882), 102, 1054 (1886) und 104, 1759 (1887), siehe auch F Haber Thermodyn techn Gasreaktionen S. 210—214

<sup>2)</sup> J Joly, Phil Trans A 182, 73 (1892)

<sup>3)</sup> Siehe auch die zahlreichen bei F Richarz Marburg gemachten Inaug-Diss der letzten Jahre, z B H Everts 1911, O Stoll 1911, W Escher 1912

<sup>4)</sup> W. Nernst, Phys Zs 13, 1064—1068 (1912)

<sup>5)</sup> K Stiecker, Ann d Phys (3), 13, 20 (1881), 17, 85 (1882)

<sup>6)</sup> Vgl zu diesem Abschnitt auch F Haber, Thermodynamik techn Gasreaktionen S. 214—227

Tabelle 17<sup>1)</sup>

Gas	Weit für starr Moleküle	$C_v$ in Kalorien					
		0° C	100° C	200° C	500° C	1200° C	2000° C
A	2,978	2,98	2,98	2,98	2,98	3,0	3,0
I	2,978	—	—	—	—	3,0	3,0
$N_2, O_2$	4,968	4,90	4,93	5,17	5,35	5,75	6,22
HCl, CO		4,968	4,75	4,78	5,02	5,6	6,0
$Cl_2$		4,963	5,85	5,88	6,12	6,9	7,4
$H_2O$	5,955	5,98	5,97	6,45	6,95	8,6	12,1
$CO_2, SO_2$	5,955	6,80	7,43	8,53	9,48	11,1	11,5
$NH_3$	5,955	6,62	6,82	7,41	8,52	—	—
$(C_2H_5)_2O$	5,955	ca 32	32,6	41,6	—	—	—

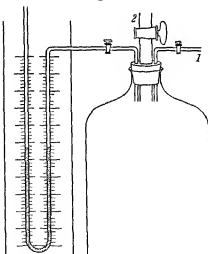
dienen. Sie beruhen alle auf Verwendung von adiabatischen Vorgängen. Unter Heranziehung der Gleichung  $C_p - C_v = R$  kann man dann nach Gl (18) auch die Einzelwerte von  $C_p$  und  $C_v$  bestimmen.

#### Methode von Clement und Désormes.

Die bekannte Methode von Clement und Ch B Désormes<sup>2)</sup> bedient sich in ihrer einfachsten, das Prinzip erläuternden Form eines in Fig 30 abgebildeten Apparates.

Eine möglichst große (30 bis 50 l fassende) Glasflasche ist mit einem Wasser- oder Öelmanometer, mit einem zu einer Wasserstrahlpumpe oder einem unter Druck stehenden Gasreservoir führenden Glasrohr 1 und einem weiten Glasrohr 2 versehen, welches letzteres einen Hahn mit großer Bohrung trägt. Man füllt die leergepumpte Flasche durch 1 mit dem zu untersuchenden Gase bis zu einem Druck, der um einige Zentimeter Wasser oder Öl größer als der herrschende Atmosphärendruck  $B$

Fig 30



<sup>1)</sup> Die zweite Kolonne von Tab 17 wird später erklärt.

<sup>2)</sup> Clement u Ch B Désormes, J de phys 89, 921, 428 (1819).

ist. Man hebt diesen Anfangsdruck  $p_0$  mittels eines Barometers und mittels des Manometers von Fig. 36 ab. Sodann öffnet man den weiten Hahn 2, wodurch ein rascher Druckausgleich zwischen dem Gas in der Flasche und der Atmosphäre eintritt, indem etwas Gas aus der Flasche stürzt. Sowie das Wasser- oder Öelmanometer Atmosphärendruck anzeigt, wird Hahn 2 sogleich wieder geschlossen. Indem während des raschen Druckausgleiches das Gas in der Flasche durch Zurückdrängen der äußeren Atmosphäre Arbeit leistet, kühlt es sich ab. Da einerseits der Gasüberdruck über die Atmosphäre ein sehr geringer ist und der Druckausgleich andererseits sehr rasch vor sich geht, so kann man den Vorgang des Druckausgleiches angenähert als einen reversiblen und adiabatischen auffassen, der sich an der Gasmasse in der Flasche abspielt.

Wartet man nach dem Druckausgleich einige Zeit, so fließt Wärme der Umgebung in die abgekühlte Gasmasse und das Manometer steigt so lange, bis die Gasmasse wieder die Umgebungstemperatur erreicht hat. Der Gasdruck am Ende des Versuches sei dann  $p_e$ , welches zwischen  $p_0$  und  $B$  liegen muß.

Wir betrachten nun den reversibel adiabatischen Druckausgleich an 1 g der Gasmasse und wenden auf ihn die adiabatische Zustandsgleichung (35) an. Wir erhalten dann

$$\frac{p_0}{B} = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\kappa}$$

Da die Volumina der Gasmasse sich umgekehrt wie die Dichten verhalten, gilt auch weiter

$$\frac{p_0}{B} = \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\kappa},$$

wo  $d_0$  und  $d$  die Dichten des Gases zu Anfang und nach Druckausgleich sind. Die Dichte  $d_0$  bezieht sich auf die Gasmasse bei der Umgebungstemperatur  $\Theta$ , die Dichte  $d$  auf die etwas abgekühlte Gasmasse. Da nach dem Druckausgleich der Hahn 2 geschlossen wird, muß die Dichte des etwas abgekühlten Gases und die des Gases im Endzustand, wenn es wieder die Temperatur  $\Theta$  erreicht hat, die gleiche sein. Die Größen  $d_0$  und  $d$  können also aufgefaßt werden als solche, die sich auf die zwei gleichtemperierten Gasmassen in der Flasche zu Anfang und zu Ende des Versuches beziehen. Nun verhalten sich aber die Dichten zweier Massen desselben Gases bei gleichem Gesamtvolumen und gleicher Temperatur wie die zugehörigen Drucke. Es gilt somit

$$\frac{d_0}{d} = \frac{p_0}{p_e},$$

und weiter

$$\frac{p_0}{B} = \left( \frac{d_0}{d} \right)' = \left( \frac{p_0}{p_e} \right)^\kappa$$

bzw

$$\kappa = \frac{\ln p_0 - \ln B}{\ln p_0 - \ln p_e}$$

Setzen wir  $p_0 = B + h_0$  und  $p_e = B + h_e$ , also  $B = p_0 - h_0$  und  $p_e = p_0 - h_0 + h_e$ , so bekommen wir

$$\kappa = \frac{\ln \frac{p_0}{p_0 - h_0}}{\ln \frac{p_0}{p_0 - h_0 + h_e}} = \frac{\ln \frac{p_0 - h_0}{p_0}}{\ln \frac{p_0 - h_0 + h_e}{p_0}} = \frac{\ln \left( 1 - \frac{h_0}{p_0} \right)}{\ln \left( 1 - \frac{h_0 - h_e}{p_0} \right)}$$

Da die neben 1 unter dem Logarithmus stehenden Größen klein gegen 1 sind, so folgt näherungsweise<sup>1)</sup> endlich

$$\kappa = \frac{h_0}{h_0 - h_e}$$

Man sieht also, daß für näherungsweise Bestimmung von  $\kappa$  die Messung des äußeren Atmosphärendruckes  $B$  ganz entbehrlich ist und nur die Druckdifferenzen gegen ihn zu Anfang und Ende des Versuches, die direkt am Manometer (Fig 3b) abgelesen werden können, in Frage kommen

Schwierigkeiten der Methode, nach der z B A Cazin<sup>2)</sup> arbeitete, bestehen darin, daß bei dem raschen Druckausgleich Oszillationen der Gasmasse entstehen können, also bereits hinausgestromtes Gas wieder in die Flasche eintreten kann, und weiter darin, daß der Temperaturausgleich durch die Wandung der Flasche hindurch schon während des Druckausgleiches einsetzen kann, wodurch der Vorgang des Druckausgleiches nicht rein adiabatisch ist. Diese Schwierigkeiten sind überwunden worden von W C Röntgen<sup>3)</sup>, der insbesondere auch die Druckmessung verfeinerte (empfindliche Metallmembranmanometer), und von O Lummer und E Pringsheim<sup>4)</sup>, die bei dem adiabatischen Vorgang des Druckausgleiches die eintretende Temperaturemiedrigung mit Hilfe eines hochempfindlichen Bolometers feststellten und somit der Methode die Gl (30) zugrunde legten. H W Moody<sup>5)</sup> verwendete bei seinen sehr exakten Messungen statt des Bolometers ein Thermoelement

<sup>1)</sup> Siehe z B F Kohlrausch, *Lehrb d prakt Physk*, 11. Aufl, S 10

<sup>2)</sup> A Cazin, *Ann chim phys* (3) **66**, 206 (1862), (4), **20**, 231 (1870)

<sup>3)</sup> W C Röntgen, *Ann d Phys* (2), **141**, 52 (1870), **145**, 580 (1873)

<sup>4)</sup> O Lummer u E Pringsheim, *Ann d Phys* (3), **64**, 582 (1898)

<sup>5)</sup> H W Moody, *Phys ZS* **13**, 383 (1912)

Andere Methoden zur Bestimmung von  $\lambda$  sind von G. Maneuvrier<sup>1)</sup> und von C. Abmann<sup>2)</sup> bzw. P. A. Müller<sup>3)</sup> verwendet worden. Wir wollen nun noch die wichtigen Methoden betrachten, die auf den Schallerscheinungen beruhen und durch ein großes Temperaturintervall zur Bestimmung von  $\lambda$  dienen können.

### Methoden unter Anwendung von Schallerscheinungen

Die hierbei gehörigen Methoden beruhen alle auf den schnellen, darum adiabatisch verlaufenden Schallschwingungen in Gasen und setzen deshalb die Kenntnis der Schwingungsgesetze voraus. Da uns außer den fortschreitenden (translatorischen) Bewegungen, welche nicht periodisch sind, noch die periodischen Schwingungsbewegungen vielfach entgegengesetzt werden, wollen wir uns hier kurz die für uns wichtigsten Schwingungsgesetze ins Gedächtnis zurückrufen.

### Mechanische Schwingungen, mechanische Wellen und ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit

Bekanntlich<sup>4)</sup> macht die Projektion eines sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit auf einer Kreisbahn bewegenden Massenpunktes auf den Kreisdurchmesser bei einer vollen Rotation (Umlauf) eine volle geradlinige Sinusschwingung langs des Kreisdurchmessers. Die Sinusschwingung und die kreisende Bewegung (Rotation) kann man deshalb als in genetischem Zusammenhang stehend ansehen. Durch Beobachtung der Bewegung des erwähnten Projektionspunktes kann man die schwingende Bewegung rein phoronomisch studieren. Nennen wir  $s$  die Elongation, d. h. jeweilige Entfernung des schwingenden Punktes vom Kreismittelpunkt,  $a$  seine größte Elongation (Amplitude = Kreisradius),  $T$  seine volle Schwingungsdauer (Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden gleichen Bewegungszuständen), so ergibt sich als Gesetz der geradlinigen Sinusschwingung

$$s = a \sin 2\pi \frac{t}{T} \quad (89)$$

Gl. (89) gilt für den Fall, daß zur Zeit  $t = 0$  der schwingende Punkt in der Ruhelage (Kreismittelpunkt) sich befindet und gestattet, die Elon-

<sup>1)</sup> G. Maneuvrier, Ann. chim. phys. (7), 6, 321 (1895), G. Maneuvrier u. J. Fournier, C. R. 123, 228 (1896) und 124, 184 (1897).

<sup>2)</sup> C. Abmann, Ann. d. Phys. (2), 85, 1 (1872).

<sup>3)</sup> P. A. Müller, Ann. d. Phys. (3), 18, 94 (1883).

<sup>4)</sup> Siehe betreffs der obigen Ausführungen insbesondere A. Höfle, Lehrb. d. Physik, S. 32–40, 70 und 224–230, auch O. D. Chwolson, Lehrbuch d. Physik Bd. I, S. 131–204. Vgl. auch H. v. Hertz, Technische Schwingungslehre, Berlin, J. Springer 1910 und H. v. Timmerding, Die Mathematik in den physikalischen Lehrbüchern, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1910.



gation  $s$  zu jeder beliebigen Zeit  $t$  zu berechnen. Aus Gl (89) folgen durch Differentiation die wichtigen Gleichungen für die Geschwindigkeit und Beschleunigung bei der Sinusschwingung

$$c = \frac{ds}{dt} = \frac{2\pi a}{T} \cos 2\pi \frac{t}{T} \quad (90)$$

und

$$w = \frac{dc}{dt} = -\frac{4\pi^2 a}{T^2} \sin 2\pi \frac{t}{T} = -\frac{4\pi^2}{T^2} s = -k s \quad (91)$$

wenn man  $\frac{4\pi^2}{T^2} = k$  setzt

Wenden wir uns nun von der erwähnten Projektionserscheinung ab und betrachten die geradlinige nach Gl (89) erfolgende Sinusschwingung eines reellen Massenpunktes  $m$ . so können wir nach dem Grundgesetz der Dynamik sofort angeben, welche Kraft in jedem Moment auf den schwingenden Massenpunkt wirken muß, wenn er eine geradlinige Sinusschwingung vollführen soll. Es gilt nämlich nach Gl (1) und (91) der Ausdruck

$$p = m w = -\frac{4\pi^2}{T^2} m s = -k m s \quad (92)$$

Die die Sinusbewegung bewirkende Kraft ist also der Masse  $m$  des Massenpunktes sowie seiner Elongation direkt proportional und stets gegen die Ruhelage des Massenpunktes hin gerichtet<sup>1)</sup>. Wir können somit sagen, daß jedesmal wenn auf einen Massenpunkt eine nach Richtung und Größe periodisch verändernde, Gl (92) befolgende Kraft einwirkt, der Massenpunkt in geradlinige Sinusschwingung geraten wird.

Wir stellen uns nun weiter eine sehr lange eindimensionale Reihe von Massenpunkten vor, die längs einer geraden Linie in gleichen Abständen angeordnet sind. Der Massenpunkt am Anfang der Reihe beginnt Sinusschwingungen in der Richtung der Geraden auszuführen, jeder auf ihn folgende Massenpunkt soll dann eine gewisse Zeit später in Sinusschwingungen geraten. Man sagt dann bekanntlich, daß sich Longitudinalwellen durch die eindimensionale Reihe von Massenpunkten fortpflanzen<sup>2)</sup>. Ist die Schwingungsrichtung senkrecht auf der Massengeraden, so hat man es mit Transversalschwingungen zu tun. Was sich längs der Linie der Massenpunkte fortpflanzt, sind nicht Massenteilchen, sondern der schwingende Bewegungszustand, man hat es mit mechanischen Wellen zu tun. Man spricht im überragenden Sinne jedesmal von einer Fortpflanzung einer Welle, wenn sich ein periodisch seine Größe

<sup>1)</sup>  $s$  und  $p$  haben entgegengesetztes Vorzeichen.

<sup>2)</sup> Wir nehmen an, daß die einmal in Schwingung geratenen Massenpunkte weiteischwingen. Es werden dann ununterbrochen Wellen vom Anfangspunkt ausgesendet.

und Richtung wechselnder physikalischer Zustand in der analogen Weise von Teilchen zu Teilchen überträgt (periodisch variierende elektrische und magnetische Feldstärke bei den elektromagnetischen Wellen)

Für die gleichförmige Geschwindigkeit  $c$ , mit der die Welle fortschreitet, gilt bekanntlich die Gleichung

$$c = \frac{\lambda}{T} \quad (93)$$

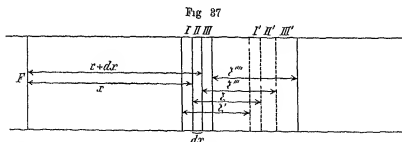
wo  $\lambda$  die Wellenlänge (Abstand zweier in gleicher Schwingungsphase befindlicher Punkte) und  $T$  die Schwingungsdauer ist. Die Gleichung der Wellenlinie ist ferner bekanntlich

$$y = a \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (94)$$

Hierbei denken wir uns den Ort des ersten Teilchens, von dem der periodisch variierende Zustand ausgeht, mit Null bezeichnet und den Abstand jedes beliebigen anderen Punktes auf der Fortpflanzungsgeraden (Strahl) von dem Anfangspunkt mit  $x$  bezeichnet. Unter  $y$  verstehen wir den Momentanwert des periodisch variierenden Zustandes zur Zeit  $t$  am Orte  $x$ , also bei mechanischen Schwingungen die Elongation  $s$ , während  $a$  der Maximalwert, die Amplitude des periodisch variierenden Zustandes ist.  $T$  und  $\lambda$  sind Schwingungsdauer und Wellenlänge. Die Richtigkeit von Gl. (94) sieht man leicht, wenn man beachtet, daß der Punkt  $x$  erst um die Zeit  $\frac{x}{c} = \frac{x}{\lambda} T$  später von der Schwingung eingeht als der Anfangspunkt, also für ihn nach Gl. (89) gelten muß

$$y = a \sin \frac{2\pi}{T} \left( t - \frac{x}{c} \right) = a \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right)$$

Dynamisch, d. h. unter Berücksichtigung der die Fortpflanzung verursachenden Kräfte, können wir in der folgenden Weise auf die Ei-



schemung der Welle eingehen. Wir denken uns aus einem beliebigen isotropen oder anisotropen, festen, flüssigen oder gasförmigen weit ausgedehnten Medium einen langgestreckten außerordentlich dünnen Stab ausgeschnitten, der in Fig. 37 veranschaulicht sei.

Der Stab habe den Querschnitt  $F$  und werde in lauter unendlich schmale Scheiben zerlegt gedacht, deren Begrenzungsflächen auf der Längsrichtung des Stabes senkrecht stehen sollen und ebenfalls die Größe  $F$  haben. In der Entfernung  $x$  von dem beliebig gewählten Querschnitt  $F$  ist in Fig. 37 eine solche Scheibe II von der Dicke  $dx$  nebst zwei gleich dicken Nachbarscheiben I und III veranschaulicht. Das Volumen einer solchen Scheibe ist  $F dx$ , ihre Masse  $m = \delta F dx$ , wenn wir mit  $\delta$  die Dichte des Mediums bezeichnen. Für die gegebene Reihe von Scheiben gibt es nun eine bestimmte Anordnung, eine bestimmte gegenseitige Lagerung (Entfernung der Scheibenschwerpunkte), die als die normale zu bezeichnen ist. In der normalen Lagerung heben sich die Kräfte, welche die Nachbarscheiben auf eine herausgegriffene ausüben, gegenseitig auf.

Die Natur dieser (Molekular-)Kräfte geht uns hier nichts weiter an. Wir betrachten aber die Einwirkung auf eine Scheibe als so gut wie ausschließlich nur von den beiden Nachbarscheiben abhängig. Ist die Lagerung nicht eine normale, so existiert für die herausgegriffene Scheibe eine resultierende Kraft, welche wieder die normale Lage herbeizuführen strebt. Ein festes, flüssiges oder gasförmiges Medium, für welches man eine solche Aussage machen kann, wird man ein elastisches Medium nennen.

Wir denken uns nun in dem Stabe von Fig. 37 Longitudinalschwingungen eintreten. Es wird dann jede Scheibe um ihre Ruhelage mit, wie wir voraussetzen, kleiner Amplitude in Richtung der Stabachse hin- und herumoszillieren. Bei einer solchen Oszillation bleibt zwar die Masse einer jeden Scheibe konstant, nicht aber ihr Volumen. Jede Scheibe erfährt vielmehr abwechselnd Verdichtungen und Verdünnungen. Die mit diesen Verdichtungen und Verdünnungen auftretenden Verzerrungen rufen dann ihrerseits Kräfte wach, die den Normalzustand wieder herzustellen suchen.

Wir wollen nun  $\xi$  die jeweilige Elongation eines Querschnittes aus seiner Ruhelage nennen. Die Größe  $\xi$  wird sowohl von  $t$  als von  $x$  abhängig sein. Die Verschiebungsgeschwindigkeit eines Querschnittes an der konstanten Stelle  $x$  zur Zeit  $t$  wird gegeben sein durch  $\frac{\partial \xi}{\partial t}$ , wobei  $\xi$  partiell nach  $t$  zu differenzieren ist, die Verschiebungsbeschleunigung durch  $\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$ . Wir wollen nun auch die Verschiebungen der die vier Grenzflächen der Scheiben I, II und III bildenden Querschnitte (Fig. 37) zur konstanten Zeit  $t$  betrachten, die wir der Reihe nach  $\xi'$ ,  $\xi''$ ,  $\xi'''$  und  $\xi''''$  nennen und die in Fig. 37 angedeutet sind. Es ist dann aus der Figur unmittelbar klar, daß die Dehnung der Scheibe I gleich  $\xi'' - \xi'$ ,

die von Scheibe III  $\xi''' - \xi''$  ist, während die relativen Dehnungen  $\frac{\xi'' - \xi'}{d_1} = \frac{\partial \xi'}{\partial x}$  und  $\frac{\xi''' - \xi''}{d_1} = \frac{\partial \xi''}{\partial x}$  sind

Wir machen nun die einfache und plausible Annahme, daß die Kraft, welche die Nachbarscheiben I bzw III auf den Quadratcentimeter der entsprechenden Grenzflächen der mittleren Scheibe II senkrecht ausüben, in jedem Moment direkt proportional der Größe  $\frac{\partial \xi'}{\partial x}$  bzw  $\frac{\partial \xi''}{\partial x}$  also der Dehnung der Scheibe I bzw III sei<sup>1)</sup> Für die auf die Scheibe II von I bzw III aus wirkende Kraft erhalten wir dann die Gleichungen,

$$f_1 = -e F \frac{\partial \xi'}{\partial x} \text{ bzw } f_2 = +e F \frac{\partial \xi''}{\partial x} \quad (95)$$

wo  $e$  ein Proportionalitätsfaktor ist

Die für II resultierende Kraft ist demnach

$$f = f_1 + f_2 = e F \frac{\partial \xi'' - \partial \xi'}{\partial x} = e F \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2},$$

wo nun partiell nach  $x$  zu differenzieren ist Für die gesamte resultierende Kraft kommt also nur die Änderung der relativen Dehnung an der Stelle  $x$  in Frage

Aus der Grundgleichung der Dynamik (Gl 1) (Produkt aus der Masse von Scheibe II mal ihrer Beschleunigung zu Zeit  $t$  gleich auf sie wirkende Kraft) erhält man als zweite Gleichung für  $f$  dann

$$f = m v = \partial F d_1 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$$

Folglich ergibt sich als Differentialgleichung der elastischen Welle

$$\partial F d_1 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = e F \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}$$

oder

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{e}{\partial} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \quad (96)$$

eine Gleichung, die bei veränderter, aber analoger Bedeutung der vorkommenden Größen nicht allein für mechanische Wellen, sondern für Wellen jeglicher Art von grundlegender Bedeutung ist

Wenn in dem herausgeschnittenen Stab sinusförmige Longitudinalschwingungen vorhanden sein sollen, so muß jedenfalls neben Gl. (96) noch die allgemeine Gleichung für eine elastische Welle

<sup>1)</sup> Die Scheiben I und III wirken in entgegengesetzter Richtung auf II Sind  $\xi$  I und III gedehnt ( $\partial \xi'$  positiv), so suchen sich beide zusammenzuziehen, ziehen also in entgegengesetzter Richtung an II, und sie komprimiert ( $\partial \xi'$  negativ), so suchen sie sich beide auszudehnen, drücken also auf II in entgegengesetzter Richtung

$$\xi = a \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right),$$

wo  $\xi$  die Elongation ist, gelten. In der Tat ist diese Gleichung mit (96) verträglich, sie bildet eine partikuläre Lösung desselben. Dies sieht man leicht, wenn man setzt

$$2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right) = \sigma, \text{ also } \xi = a \sin \sigma$$

Es ist dann weiter

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{2\pi}{T} a \cos \sigma \text{ und } \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2}{T^2} a \sin \sigma$$

bzw

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = -\frac{2\pi}{\lambda} a \cos \sigma \text{ und } \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} a \sin \sigma$$

Setzt man die erhaltenen Werte in Gl (96) ein, so bekommt man

$$-\frac{4\pi^2}{T^2} a \sin \sigma = -\frac{c}{\delta} \frac{4\pi^2}{\lambda^2} a \sin \sigma$$

oder

$$\left( \frac{\lambda}{T} \right)^2 = \frac{c}{\delta},$$

welche Beziehung bei dem angenommenen Kraftgesetz (Gl 95) Geltung haben muß. Bedenkt man, daß  $\frac{\lambda}{T}$  gleich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle ist und schreibt für die Dichte statt  $\delta$  das Zeichen  $d$ , so erhält man die für die Wellenlehre fundamentale, von Isaac Newton aufgestellte Gleichung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer elastischen Welle<sup>1)</sup>

$$c = \sqrt{\frac{e}{d}} \quad (97)$$

Die Gl (97) gilt, wie erwähnt, für geradlinige Fortpflanzung von elastischen Wellen in jedem beliebigen isotropen oder anisotropen festen, flüssigen oder gasförmigen Medium. Sie gilt auch nicht allein für Longitudinalwellen, die bei obiger Ableitung angenommen sind, sondern auch für Transversalwellen. Man muß sich nur stets genau über die Bedeutung der Größe  $e$  klar sein. In dem uns interessierenden Fall der elastischen Longitudinalwellen in einem isotropen Medium erkennen wir die Bedeutung von  $e$  aus Gl (95)

$$f_1 = -e F \frac{\partial \xi'}{\partial x} \text{ bzw. } c = -\frac{f_1}{F} \frac{\partial x}{\partial \xi'} \quad (98)$$

<sup>1)</sup> Eine einfache und sehr klare Ableitung von Gl (97) siehe bei O. D. Chwolson, *Lehrb. d. Phys.* Bd II, S. 1-7

Wir denken uns in dem Medium von Fig 37 im Normalzustand den Druck  $p$  herrschend. In dem herausgegriffenen Schwingungsmoment übt die Scheibe I auf II die Kraft  $f_1$  aus, weil der Druck in ihr und somit auch der auf den Quadratcentimeter der Grenzfläche ausgeübte z. B. um  $\Delta p$  gegenüber dem Normaldruck  $p$  gestiegen ist. Es ist somit die Größe  $\frac{f_1}{F} = \Delta p$ . Mit der Drucksteigerung  $\Delta p$  ist in Scheibe I die relative Verkürzung  $\frac{\partial \xi'}{\partial t}$  verknüpft. Wenn wir einen Stab unseres Mediums von der beliebigen Länge  $l$  hatten, so würde seine Verkürzung bei einer Drucksteigerung  $\Delta p$ , der wir ihn ohne jede Schwingungserscheinungen durch statische Kompression aussetzen können, die Größe  $\Delta l$  haben, wobei nach den elementaren Erfahrungen an Elastizitätserscheinungen gilt<sup>1)</sup>

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\partial \xi'}{\partial t}$$

Man erhält also als Definitionsgleichung für  $c$  aus (98) den Ausdruck

$$c = - \Delta p \frac{l}{\Delta l}$$

oder wegen der angenommenen Proportionalität zwischen  $\Delta p$  und  $\Delta l$  beim Uebergang zur Grenze

$$c = - l \frac{dp}{dl} \quad (99)$$

Die Größe  $c$  nennt man bekanntlich den Elastizitätsmodul des betreffenden Mediums. Er macht eine Aussage darüber, um wieviel ( $dl$ ) eine Strecke  $l$  des Mediums sich verkürzt, wenn der auf der zu  $l$  senkrechten Flächeneinheit lastende Druck sich um  $dp$  vermehrt.

### Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Gasen

#### Methode der Staubfiguren Akustische Methode

Für den Fall, daß mit einer Verkürzung einer Strecke  $l$  in der Längsrichtung eines aus dem Medium herausgeschnittenen dünnen Zylinders um die Größe  $dl$  durch eine Druckvermehrung  $dp$  pro Quadratcentimeter der Querschnitt  $q$  des betrachteten, aus dem Medium herausgeschnittenen Zylinders sich nicht ändert, wie dies z. B. bei Gasen der Fall ist<sup>2)</sup>, kann man für den Elastizitätsmodul schreiben

$$c = - l \frac{dp}{dl} = - q l \frac{dp}{d(q l)} = - v \frac{dp}{dv} \quad (100)$$

<sup>1)</sup> Die relative Dehnung ist von der Länge des Stabes unabhängig.

<sup>2)</sup> Bei Kautschukstäben aber tritt z. B. stets neben der Längsdilatation eine Querkontraktion ein.

Bei Gasen nimmt dann  $c$  die Bedeutung des Moduls der Volumelastizität (Elastizitätskoeffizient) an. Setzt man diesen Wert für  $c$  in Gl (97) ein, so erhält man für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elastischer Wellen in Gasen den Ausdruck

$$c = \sqrt{\frac{c}{\rho}} = \sqrt{-\frac{v}{\rho} \frac{dp}{dv}} \quad (101)$$

Bei den Schallschwingungen, die sehr schnell verlaufen und bei denen die durch die Verdichtungen und Verdünnungen hervorgerufenen Temperaturänderungen in den einzelnen Schichten sich nicht ausgleichen können, kann man diese Verdichtungen und Verdünnungen mit genügender Annäherung als reversibel adiabatische Vorgänge betrachten. Es ist dann für die Beziehung zwischen den Zustandsgrößen  $p$  und  $v$  nicht etwa, wie dies zuerst Isaac Newton tat, das allgemeine Gasgesetz zu verwenden, sondern, wie P. S. Laplace zeigte, die adiabatische Zustandsgleichung<sup>1)</sup> Differenzieren wir diese Gleichung z. B. nach  $p$ , so erhalten wir

$$pv^\kappa = \text{konst.}, \quad \kappa v^{ \kappa - 1 } dp + v^\kappa dp = 0$$

oder

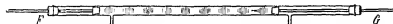
$$v dp + \kappa p dv = 0 \quad \text{bzw.} \quad -v \frac{dp}{dv} = \kappa p$$

Substituieren wir dies in Gl (101), so erhalten wir für die Schallfortpflanzungsgeschwindigkeit in Gasen den wichtigen Ausdruck<sup>2)</sup>

$$c = \sqrt{\frac{\kappa p}{\rho}} \quad (102) \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{c^2 \rho}{p} \quad (103)$$

Zur Bestimmung von  $\kappa$  aus Gl (103) mißt man die Größe  $c$  mit Hilfe der von A. Kundt<sup>3)</sup> eisonnenen Methode der Staubfiguren. Ein

Fig. 88



einfacher hierzu geeigneter Apparat ist in Fig. 88 in der Aufsicht abgebildet.

In ein Glasrohr von etwa 3—4 cm Durchmesser und einer Länge von über 1 m ragt ein in seiner Mitte durch einen gasdicht schließenden Korkstopfen festgehaltener Glasstab  $G^4$ ), dessen Ende eine nicht dicht-

<sup>1)</sup> Es bedeutet dann  $c$  in Gl (101) den Elastizitätsmodul für adiabatische Vorgänge zum Unterschied von dem für isotherme, der andere Werte antwortet (siehe hierüber weiter unten).

<sup>2)</sup> Eine leicht verständliche Ableitung von Formel (102) aus den Grundgleichungen der Hydrodynamik siehe bei G. Lager, Theoretische Physik Bd I, 2. Aufl., S. 87—88, 101—103 u. 123—128.

<sup>3)</sup> A. Kundt, Ann. d. Phys. (2), 135, 337, 527 (1868).

<sup>4)</sup>  $G$  ist in Fig. 88 nicht ganz gezeichnet.

schließende Korkplatte trägt. In das andere Ende der Röhre, die ebenfalls durch einen Korken verschlossen ist, reicht auch ein mit Korkplatte versehener Glasstab  $F$ , der sich in der Röhre verschieben läßt. Das weite Glasrohr ist mit Gaszu- und -ableitungsröhren versehen. Man bringt etwas Lycopodium oder feines Korkpulver in das Glasrohr und versetzt den Glasstab  $G$  durch Anreiben mit einem feuchten Tuch in Longitudinalschwingungen von ganz bestimmter, durch seine Dimensionen und Natur gegebener Schwingungszahl. Das Gas in dem Rohr gerät ebenfalls in Schwingungen, wobei sich durch Reflexion an den Korken von  $F$  stehende Wellen bilden. Man verschiebt den Glasstab  $F$  so lange, bis gerade die Länge der Gassaule ein ganzzahliges Vielfaches der halben Länge der stehenden Wellen im Gase wird. Es sammelt sich dann an den Knotenstellen das Pulver an, und man kann leicht die Entfernung zweier Knoten, d. h. die halbe Wellenlänge  $\lambda$ , messen. Weiß man noch die Schwingungszahl  $\nu$  des durch den Glasstab erregten Tones, so hat man aus  $\nu\lambda = c$  auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und somit nach Gl. (103) bei bekannten  $p$  und  $d$  auch  $\kappa$ . Für gewöhnlich bestimmt man mit der Kundtschen Methode jedoch nur relative Werte von  $\kappa$  in zwei Gasen, indem man  $\kappa$  B.  $\kappa$  von Luft als bekannt voraussetzt<sup>1)</sup>. Bezieht sich  $\kappa_1, c_1, d_1, p_1$  auf ein zweites Gas, so gilt nach (103)

$$\frac{c_1^2 d_1}{\kappa_1} = \frac{p_1^2}{c_2^2 d_2}$$

Bei Benutzung des gleichen Tones (gleiches  $\nu$ ) in beiden Fällen (Messung beider Gase im gleichen Apparat) geht dies über in

$$\frac{c_1^2 d_1}{\kappa_1} = \frac{p_1^2}{\lambda_1^2 d_1}$$

Man braucht hier also die Schwingungszahl  $\nu$  gar nicht zu kennen.

Die Kundtsche Methode ist auch dazu geeignet, die Größe  $\kappa$  durch ein großes Temperaturintervall hindurch zu messen. Aus Gl. (102) geht zunächst hervor, daß die Schallgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur vom Druck innerhalb ziemlich weiten Grenzen unabhängig ist, soweit nämlich die Dichte  $d$  dem Druck  $p$  proportional zunimmt und  $\kappa$  konstant bleibt. Für die Schallgeschwindigkeiten eines und des-

<sup>1)</sup> Den Wert von  $\kappa$  für Luft kann man  $\kappa$  B. auch nach der Methode von Clement und Desormes bestimmen oder man kann die Größe  $c$  für Gl. (103) nach anderen physikalischen Methoden ermitteln, die, ohne auf die Wellenlänge einzugehen, den absoluten Wert von  $c$  ermitteln.



selben Gases bei den beiden verschiedenen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  erhält man aus Gl (102)

$$\frac{c_1}{c_2} = \sqrt{\frac{\epsilon_1 \rho_1}{\epsilon_2 \rho_2} \frac{d_2}{d_1}},$$

wo sich die Größen mit Index 1 auf  $T_1$ , die mit 2 auf  $T_2$  beziehen. Nun nimmt die allgemeine Gasgleichung für 1 g Gas die Form

$$p_1 v_1 = n R T_1 \quad p_1 = \frac{d_1}{M} R T_1$$

an, wo  $M$  das Molekulargewicht ist. Setzen wir dies in obige Gleichung ein, so erhalten wir

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \sqrt{\frac{\epsilon_1 d_1 R T_1}{M d_1 \epsilon_2 d_2 R T_2} \frac{d_2 M}{d_1}} = \sqrt{\frac{\epsilon_1 T_1}{\epsilon_2 T_2}},$$

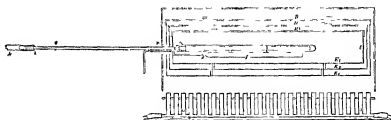
wenn wir bei beiden Temperaturen das gleiche  $\nu$  verwenden. Weiß man also  $\epsilon_1$  und mißt Temperaturen und Wellenlängen, so hat man auch  $\epsilon_2$ .

Vergleicht man zwei verschiedene Gase bei zwei verschiedenen Temperaturen, so erhält man analog

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \sqrt{\frac{\epsilon_1 T_1 M_2}{\epsilon_2 T_2 M_1}},$$

wo  $M_1$  und  $M_2$  die Molekulargewichte der beiden Gase sind. A. Kundt und E. Warburg<sup>1)</sup> haben  $\epsilon$  B in einer berühmten Untersuchung das Verhältnis von  $\epsilon$  des Quecksilberdampfes (280°, 320° C) zu dem der Luft (Zimmertemperatur) mit einem in folgender Fig 39 abgebildeten Apparat gemessen.

Fig 39



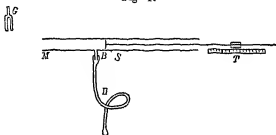
Man sieht in Fig 39 zunächst den longitudinal schwingenden, bei s festgeklammerten Glasstab  $s_1$ , der links ein auf Zimmertemperatur befindliches mit Lycopodium versehenes Luftrohr zum Ansprechen bringt, rechts mit einem geschlossenen, mit Quecksilberdampf gefüllten Glasrohr verschmolzen ist, das er ebenfalls mit demselben  $\nu$ -Wert erregt. In dem weiten Glasrohr liegt ein zweites an zwei Stellen durch übergeschobene Drahtringe festgehaltenes offenes Glasrohr, das so gut wie nicht schwingt. Auf seinem Boden bilden sich die durch Schwingungen

<sup>1)</sup> A. Kundt u. E. Warburg, Ann d. Phys. (2), 157, 313–364 (1876)

der Glaswand nicht beeinträchtigten Figuren aus Kieselgur aus  $L$  in Fig. 39 ist ein Luftthermometer,  $K_1, K_2, K_3$  ein System von Blechkasten mit Deckeln  $D_1, D_2, D_3$ . Der ganze Apparat wird durch eine Reihe von Bunsenbrennern auf hohe Temperatur gebracht. Die Länge der Wellen in dem Hefizrohr wird erst nach der Abkühlung des Rohres gemessen.

Nach der Kundtschen Methode haben insbesondere A. Wullner<sup>1)</sup>, K. Streckel<sup>2)</sup> und J. W. Capstick<sup>3)</sup> Messungen angestellt. Die Kundtsche Methode ist wesentlich durch U. Behn und H. Geiger<sup>4)</sup> verbessert worden. Sie verwenden statt des longitudinal schwingenden Glasstabes  $q$  von Fig. 38 ein mit dem zu untersuchenden Gase und Staubpulver beschicktes, beiderseits geschlossenes Glasrohr, das direkt angelenken wird und durch seine Schwingungen sowohl in dem eingeschlossenen Gas als in der zum Vergleich dienenden Luft in dem mit verschiebbarer Korkplatte versehenen Luftrohr stehende Wellen erzeugt. Eine scharfe Ausbildung der Staubfiguren in dem Gasrohr bewirken Behn und Geiger dadurch, daß sie die Masse und dadurch die Eigenschwingungszahl des das Versuchsgas umschließenden Glasrohres durch Ankitten kleiner Metallscheibchen an seinen beiden Enden so lange variieren, bis die gegebene Rohrlänge ein ganzes Vielfaches der halben im Gas

Fig. 40



erzeugten Wellenlänge wird, also Resonanz eintritt. Nach dieser Methode hat auch F. Kertel<sup>5)</sup> Messungen durchgeführt.

Das Prinzip einer akustischen, von G. Quincke<sup>6)</sup> stammenden Methode, mit der sich z. B. für Luft bis zu 1000 °C messen läßt, die aber wie die anderen hierhergehörigen akustischen Methoden an dem Uebelstand leidet, mit offenen Gassäulen zu operieren, erläutert Fig. 40.

<sup>1)</sup> A. Wullner, Ann. d. Phys. (3), 4, 321 (1871).

<sup>2)</sup> K. Streckel, Ann. d. Phys. (3), 18, 20 (1882), 17, 85 (1882).

<sup>3)</sup> J. W. Capstick, Proc. Roy. Soc. 54, 101 (1893), 57, 322 (1895).

<sup>4)</sup> U. Behn und H. Geiger, Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 657 (1907). Vgl. hierzu auch A. Eucken, Spezifische Wärme in A. Stahlers Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. III, 1. Leipzig, Veit u. Co 1913.

<sup>5)</sup> F. Kertel, Inaug. Diss. Univ. Berlin 1910.

<sup>6)</sup> G. Quincke, Ann. d. Phys. (2), 128, 190 (1866).

In ihr bedeutet  $M$  eine Luftsäule, welche durch die Stimmgabel  $G$  in Schwingungen versetzt wird. Die Länge der schwingenden Luftsäule kann durch eine bei  $T$  meßbare Verschiebung des Stempels  $S$  variiert werden. Ist die Länge der Luftsäule ein ganzes Vielfaches der halben Länge der sich ausbildenden stehenden Wellen, so ist kraftige Resonanz

Tabelle 18

Klasse	Molekülformel	Zahl der Atome im Molekül	Verhältnis der spez. Wärmen $\gamma$	Beobachtet
Helium	He	1	1,63	Behn u. Geiger
Argon	A		1,666	Niemeyer <sup>1)</sup>
Quecksilberdampf	Hg		1,666 (275–356°)	Kundt u. Warburg
Kalium	K		1,64 (660–1000°)	Wenz u. Rohritsch
Natrium	Na		1,68 (750–920°)	Rohritsch
Sauerstoff	O	2	1,402	Cazin, Küster, Müller, Lammert u. Pringsheim
Stickstoff	N <sub>2</sub>		1,400	Cazin, Rohlf
Wasserstoff	H <sub>2</sub>		1,41	Cazin, Lammert u. Pringsheim
Kohlenoxyd	CO		1,403 bei 0°	Wüllner
Chlorwasserstoff	HCl		1,394	Müller, Streckler
Bromwasserstoff	HBr	3	1,431 (20–100°)	Streckler
Jodwasserstoff	HI		1,397	"
Chlor	Cl <sub>2</sub>		1,365	Kentel
Brom	Br <sub>2</sub>		1,292 (20–828°)	Streckler
Jod	I <sub>2</sub>		1,308 (185°)	Stevens
Chlorjod	ClJ	4	1,317 (100–208°)	Streckler
Ozon	O <sub>3</sub>		1,29	A. Jacobs <sup>2)</sup>
Kohlensäure	CO <sub>2</sub>		1,315 bei 0°	Wüllner, Ledue <sup>3)</sup>
Kohlensäure	CO		1,264 " 100°	Wüllner
Stickoxydul	N <sub>2</sub> O		1,311 " 0°	"
Stickoxydul	N <sub>2</sub> O	4	1,274 " 100°	"
Schweflige Säure	SO <sub>2</sub>		1,258	Thibaut <sup>4)</sup>
Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S		1,34	Capstick, Thibaut
Ammoniak	NH <sub>3</sub>		1,317 bei 0°	Wüllner
Ammoniak	NH <sub>3</sub>		1,279 " 100°	"
Ethylen	CH <sub>4</sub>	4	1,314	Capstick, Müller
Aethylen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		1,245 bei 0°	Wüllner
Acetylen	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		1,159 " 100°	"

<sup>1)</sup> O. Niemeyer, Inaug. Diss. Univ. Halle 1902<sup>2)</sup> A. Jacobs, Inaug. Diss. Marburg 1904<sup>3)</sup> A. Ledue, C. R. 126, 1860 (1898), 127, 659 (1898)<sup>4)</sup> R. Thibaut, Inaug. Diss. Univ. Berlin 1910, Ann. d. Phys. (4), 35, 847 (1911)

vorhanden. Man beurteilt dies nun nicht durch Staubfiguren, sondern akustisch durch das Horrohr  $H$ . Beim Verschieben des Stempels  $S$  um je eine halbe Wellenlänge werden mehr oder minder scharfe Maxima des Tones durch  $H$  gehört und so die Wellenlängen an der Skala  $T$  gemessen. Die Methode ist von A. Kalahne<sup>1)</sup> ausgearbeitet worden.

G. Quincke<sup>2)</sup> hat noch eine zweite akustische Methode beschrieben, bei welcher der Boden der Luftöhre fix ist und bei der man die Röhre mit Hilfe eines variabel eingeschobenen Horrohres nach Bauch- und Knoten der stehenden Wellen akustisch abtastet. Man verzichtet bei dieser Methode auf eine Resonanzabstimmung. Nach dieser Methode arbeitete insbesondere E. H. Stevens<sup>3)</sup>.

Aus der großen Menge von Arbeiten, die sich mit der Bestimmung von  $\lambda$  beschäftigen, erwähnen wir noch die Arbeiten von R. S. Cook<sup>4)</sup>, M. Thiesen<sup>5)</sup>, R. Fürstenau<sup>6)</sup>, E. Rohlf<sup>7)</sup> und K. H. Küster<sup>8)</sup>. Besondere technische Schwierigkeiten waren bei der Bestimmung der  $\lambda$ -Werte in Kalium- und Natriumdämpfen von W. Wenz<sup>9)</sup> und M. Robitzsch<sup>10)</sup> zu überwinden.

Eine Übersicht über die  $\lambda$ -Werte verschiedener Gase bei Zimmertemperatur (wo nicht anders angegeben) bietet die Tab. 18, deren zugehörige Literaturstellen, wo nicht angegeben, im Text zu finden sind.

Die Temperaturabhängigkeit von  $\lambda$  durch ein größeres Gebiet ist aus Tab. 19 zu sehen.

### 3. Kinetische Theorie der verdünnten Gase, soferne sie nicht den Begriff der freien Weglänge benötigt.

Um die mit Hilfe der im vorstehenden geschilderten Methoden erhaltenen Resultate für die spezifischen Wärmes der verdünnten Gase unserem Verständnis näher zu bringen, ist es notwendig, tiefer als wir dies S. 70 ff. getan haben, auf die kinetische Theorie der Gase einzugehen<sup>11)</sup>. Wir werden hierbei gleichzeitig einen weiteren Einblick in

<sup>1)</sup> A. Kalahne, Ann. d. Phys. (4), **11**, 225 (1903), **20**, 898 (1906).

<sup>2)</sup> G. Quincke, Ann. d. Phys. (3), **63**, 66 (1897).

<sup>3)</sup> E. H. Stevens, Ann. d. Phys. (4), **7**, 285 (1902).

<sup>4)</sup> R. S. Cook, Phys. Rev. **23**, 212 (1906).

<sup>5)</sup> M. Thiesen, Ann. d. Phys. (4), **25**, 506 (1908).

<sup>6)</sup> R. Fürstenau, Ann. d. Phys. (4), **27**, 735 (1908).

<sup>7)</sup> E. Rohlf, Inaug. Diss. Univ. Marburg 1909.

<sup>8)</sup> K. H. Küster, Inaug. Diss. Univ. Marburg 1911.

<sup>9)</sup> W. Wenz, Inaug. Diss. Univ. Marburg 1909.

<sup>10)</sup> M. Robitzsch, Inaug.-Diss. Univ. Marburg 1910.

<sup>11)</sup> Bezüglich der Literatur vgl. Anm. 4 auf S. 71.

Tabelle 19

Substanz	Temperatur	$\gamma$	Beobachter
Atmosphärische Luft bei 1 Atm	- 181° C	1,34	Cook
	- 106	1,39	"
	- 79	1,405	Koch
	0	1,40	Wallner
	0	1,404	Leduc
	0	1,401	Stevens
	5-14	1,402	Lamminen, Plüschheim
	18	1,40	Röntgen
	20	1,4011 $\pm$ 0,0005	Moody
	100	1,403	Wallner
	100	1,399	Stevens
	900	1,39	Kalahne
	950	1,44	Stevens
Stickstoff bei 1 Atm	- 192	1,45	Valentini
	Zimmertemp	1,41	Cann

den Aufbau der Materie erlangen. Wir gehen von den idealen einatomigen Gasen aus, bei denen nur fortschreitende Moleküllbewegung vorkommt.

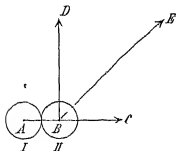
### a) Das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz

Wir stellen uns zunächst 1 Mol eines idealen, einatomigen Gases, z. B. Helium in dem Volumen  $v$  bei der Temperatur  $T$  vor, wobei es das Volumen  $v$  gleichmäßig unter dem aus dem Gasgesetz folgenden Druck  $p$  erfüllt. Wir haben es mit einem stationären Zustand des Gases zu tun, indem sich die Werte von  $p$ ,  $v$  und  $T$  mit der Zeit nicht ändern. Wir hatten früher (S. 69 ff.) näherungsweise angenommen, daß die einzelnen Gasmoleküle im stationären Zustand bei einer bestimmten Temperatur alle eine Geschwindigkeit von einer und derselben Größe, wenn auch verschiedener Richtung besitzen. Wir lassen jetzt diese näherungsweise brauchbare Annahme fallen. Nimmt man nämlich an, daß die einzelnen Gasmoleküle sich wie vollkommen elastische, harte Kugeln verhalten, so erkennt man leicht bei Betrachtung der elastischen Stoßgesetze, daß eine anfänglich vorausgesetzte Gleichheit der Geschwindigkeiten der Gasmoleküle sich nicht erhalten kann, sondern einer Ungleichheit Platz machen muß, somit also keinen stationären Zustand vorstellt. Wenn nämlich zwei gleiche elastische Massen mit gleicher Geschwindigkeit gerade aufeinander stoßen, d. h. so, daß die Richtung der Verbindungslinie der Kugelzentren und die der beiden Geschwindigkeiten

im Moment des Zusammenstoßes in ein und dieselbe Gerade fallen, so muß allerdings aus allgemeinen Symmetriegründen oder auch nach Gl (22) die Geschwindigkeit der beiden Kugeln auch nach dem Zusammenstoß die gleiche Größe behalten. Wenn aber beide Kugeln nicht gerade aufeinander stoßen, so lassen sich leicht einfach zu übersehende Fälle ausfindig machen, wo die Geschwindigkeiten nach dem Zusammenstoß

sich geändert haben müssen. Ein solcher Fall ist z. B. in Fig 41 dargestellt.

Fig 41



Es läßt sich dann aus den Gesetzen des schiefen elastischen Stoßes leicht zeigen<sup>1)</sup>, daß die Kugel I nach dem Stoß die Geschwindigkeit 0 besitzt, während die Kugel II mit der um  $45^\circ$  gegen  $BC$  geneigten Geschwindigkeit

$$BE = BD\sqrt{2}$$

davonfliegt. Da nun die vielen Gasmoleküle des 1 Moles wegen der Isotropie des Gases alle möglichen Geschwindigkeitsrichtungen besitzen, muß auch der in Fig 41 geschilderte Fall häufig vorkommen und schon dieser allein eine Ungleichheit der Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle bedingen. Natürlich lassen sich noch unendlich viele schiefe Stöße, d. h. solche, wo die Kugelgeschwindigkeiten im Momente des Zusammenstoßes andere Richtung als die Zentrallinie haben, ausfindig machen, welche zu einer Ungleichheit der Geschwindigkeiten der Gasmoleküle führen.

Es werden also sicherlich in dem stationären Gaszustand alle möglichen Geschwindigkeiten vorkommen, doch werden die Anzahlen der Moleküle in den verschiedenen Geschwindigkeitsbereichen nicht die gleichen sein, sondern es wird eine ganz bestimmte Verteilung der Moleküle des 1 Gasmoles über die einzelnen Geschwindigkeitsbereiche im stationären Zustand vorhanden sein, deren Ermittlung unsere gegenwärtigen Erwägungen gelten.

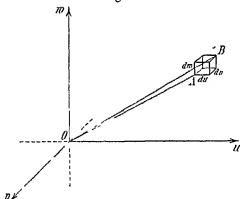
<sup>1)</sup> Vgl. hierzu I Gl Maxwell Phil Mag (4), 19, 20 (1860) und die klare Darstellung in A. Byk, Einführung in die kinetische Theorie der Gase, S. 92–96.

# Das Geschwindigkeitselementargebiet, die elementare Unordnung, Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung

Den Geschwindigkeitszustand der  $N$  Moleküle unseres im stationären Zustand befindlichen Gasmoles können wir uns nach J. C. I. Maxwell<sup>1)</sup> in der folgenden Weise (Fig. 42) klar und anschaulich machen.

In Fig. 42 ist ein rechtwinkliges räumliches Koordinatensystem<sup>2)</sup>, welches zur Darstellung der Geschwindigkeiten aller Gas moleküle dienen soll. Jedes der  $N$  Moleküle des Gasmoles hat in einem bestimmten herausgegriffenen Moment eine Geschwindigkeit  $c$  von bestimmter Größe und bestimmter Richtung im Raume. Man kann sich diese momentane Geschwindigkeit  $c$  bekanntlich zusammengesetzt denken aus drei auf-

Fig. 42



einander senkrechten Geschwindigkeitskomponenten  $u$ ,  $v$ ,  $w$  von ganz bestimmter Größe, deren Richtungen aber mit den Richtungen der 3 Achsen eines willkürlich orientierten rechtwinkligen Koordinatensystems, z. B. des in Fig. 42 gezeichneten, übereinstimmen. Während also die Einzelwerte von  $u$ ,  $v$  und  $w$  ihrer algebraischen Größe nach für die einzelnen Moleküle variieren, sind ihre Richtungen für alle Moleküle die gleichen, nämlich die der 3 Koordinatenachsen. Da die Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle nach allen möglichen Richtungen im Raume orientiert sind, werden sowohl positive als negative Werte von  $u$ ,  $v$  und  $w$  vorkommen<sup>3)</sup>. Den Geschwindigkeitszustand jedes Moleküls in einem bestimmten herausgegriffenen Moment des stationären Zustandes

<sup>1)</sup> J. C. I. Maxwell, Phil. Mag. (4), 35, 18 (1868).

<sup>2)</sup> Die in Fig. 42 gezeichnete Anordnung der Koordinatenachsen charakterisiert das sog. „Linkssystem“.

<sup>3)</sup> Wir zählen  $u$ ,  $v$  und  $w$  bzw. nach rechts, hinten und oben positiv, im entgegengesetzten Sinne negativ.

veranschaulichen wir uns derart, daß wir die momentanen Werte seiner 3 Geschwindigkeitskomponenten in Fig 42 eintragen, welche 3 Koordinaten dann einen Punkt im Raume, z. B.  $A$ , definieren, dessen Verbindungslinie mit  $O$  die momentane Geschwindigkeit  $c$  des Moleküls nach Richtung und Größe darstellt

Es ist nun ganz allgemein anzunehmen, daß die unter den  $N = 6,175 \cdot 10^{21}$  Molekülen eines Gasmoles vorkommenden Geschwindigkeiten  $c$  Richtungen besitzen, die wegen der Isotropie des Gases gleichmäßig unter allen möglichen Richtungen im Raume verstreut sein werden, und daß ihre Größen jedenfalls irgendwie zwischen 0 und  $+\infty$ , d. h. die ihrer 3 Geschwindigkeitskomponenten irgendwie zwischen  $+\infty$  und  $-\infty$  verteilt sein werden. Wir verfahren nun zur Beschreibung des Gaszustandes im herausgegriffenen Moment zweckmäßig so, daß wir ein sehr kleines Stück  $du$  bzw.  $dr$  bzw.  $dw$  unserer Koordinatenachsen von zunächst willkürlicher Größe herausgreifen und uns die 3 Koordinatenachsen in lauter gleiche Abschnitte von der Größe  $du = dv = dw$  geteilt denken. Wir denken uns dann feiner den ganzen unendlichen Raum um  $O$  herum in unendlich viele Zellen (rechtwinklige Parallelepipede) geteilt, deren Seiten  $du$ ,  $dr$ ,  $dw$  sind und deren eines in Fig 42 gezeichnet ist. Die zu seinem linken, unteren und vorderen Eckpunkt  $A$  gehörenden Koordinaten seien  $u$ ,  $v$ ,  $w$ , die zu dem rechten, oberen und hinteren Eckpunkt  $B$  gehörenden Koordinaten seien  $u + du$ ,  $v + dv$ ,  $w + dw$ . Alle Moleküle, deren Geschwindigkeitskomponenten Werte zwischen  $u$  und  $u + du$ ,  $v$  und  $v + dv$ ,  $w$  und  $w + dw$  in dem herausgegriffenen Moment aufweisen, lassen ihre Geschwindigkeitspunkte innerhalb der Parallelepipede  $AB$  fallen. Ein solches Parallelepipede  $AB$ , dessen Größe  $du \, dr \, dw$  ist, nennt man ein Geschwindigkeitselementargebiet.

Wir wurden nun wohl sehr weitgehend über den kinetischen Zustand unseres Gases orientiert sein, wenn wir für den herausgegriffenen Moment angeben konnten, wie groß die Anzahl  $dN$  der Moleküle ist<sup>1)</sup>, deren Geschwindigkeitspunkte in jedem einzelnen der Geschwindigkeitselementargebiete liegen. Wissen wir die Verteilung der Moleküle auf die einzelnen Geschwindigkeitselementargebiete für den herausgegriffenen

<sup>1)</sup> Die Anzahl  $dN$  der Moleküle in einem Gebiet  $du \, dv \, dw$  stellen wir uns durchaus nicht als eine verschwindend kleine Zahl, sondern im Gegenteil als eine etwa noch nach Millionen zählende vor. Wir schreiben nur deshalb  $dN$ , weil diese Zahl gegenüber  $N$  als eine außerordentlich kleine betrachtet werden kann. Während übrigens  $c$ , bzw.  $u$ ,  $v$ ,  $w$  als kontinuierlich veränderlich gedacht werden können, ist dies bei  $N$  als einer Molekülanzahl nicht möglich, die kleinste Änderung einer Molekülanzahl ist ja 1. Wegen der Größe von  $N$  können wir aber Sprünge um  $dN = 10^6$  Moleküle noch als einen so gut wie kontinuierlichen Übergang ansehen und weiter unten Differentialbetrachtungen anwenden.



Moment, so wissen wir sie auch allgemein, da in einem stationären Zustand kein Moment vor dem anderen etwas voraussetzt. Die Verteilung der Zahl der Moleküle auf die einzelnen Parallelepipede ist offenbar von der Zeit unabhängig. Es werden zwar infolge der zahlreichen Zusammenstöße die einzelnen individuellen Moleküle ihre Geschwindigkeit fortwährend wechseln, aber die Anzahl  $dN$  der Moleküle jedes Parallelepipeds wird dennoch wegen des stationären Zustandes die gleiche bleiben, indem nur die individuellen Moleküle des Gebietes, nicht aber ihre Anzahl wechselt.

Bevor wir aber diese Verteilung genau ermitteln können, müssen wir uns noch einen für alle kinetischen Betrachtungen fundamentalen Begriff, den der elementaren Unordnung, klarmachen. Es ist nämlich außerordentlich wichtig, zu beachten, daß diejenigen Gasmoleküle, deren Geschwindigkeitspunkte sich in einem und demselben Parallelepipede von Fig. 42 befinden, sich nicht etwa im Gase räumlich nebeneinander bewegen. Die Fig. 42 stellt überhaupt keine Raumanordnung dar. Sie will gar nichts darüber aussagen, in welchen Punkten des dem Gase zur Verfügung stehenden Raumes sich die einzelnen Moleküle befinden, sondern nur etwas darüber, welche Geschwindigkeiten sie besitzen. Beteiligt an der räumlichen Verteilung der Moleküle wissen wir ja, daß im stationären Zustand die Moleküle gleichmäßig über den ganzen Raum verteilt sind. Wir haben nun weiter ganz und gar keinen Grund, anzunehmen, daß eine große Zahl von Molekülen mit gleich großer und gleich gerichteter Geschwindigkeit, wie sie einem Geschwindigkeitsparallelepiped von Fig. 42 entsprechen, auch räumlich benachbart sind, wir werden im Gegenteil bei dem Gewinn von zufälligen Molekülzusammenstößen annehmen, daß auch die Moleküle jedes Geschwindigkeitsparallepipeds über den ganzen Gasraum gleichmäßig verteilt sind. Mit anderen Worten können wir sagen, daß zwischen den Lagekoordinaten<sup>1)</sup> eines Moleküls und seinen Geschwindigkeitskomponenten keine gesetzmäßigen Beziehungen bestehen, also die Geschwindigkeiten benachbarter Moleküle ebenfalls keine gesetzmäßige Beziehung aufweisen. Man nennt das für die kinetische Gastheorie außerordentlich wichtige erleuchtende Postulat, daß kein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen den Lagekoordinaten und Geschwindigkeitskomponenten der Moleküle eines Gases im stationären Zustand besteht, das der elementaren Unordnung<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Lage eines Moleküls in jedem Moment kann durch drei Lagekoordinaten beschrieben werden, die sich auf ein willkürliches im Gasraum eingerichtetes rechtwinkliges räumliches Koordinatensystem beziehen.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie Bd. I, S. 21, Leipzig, J. A. Barth 1896, Wien, Bd. 78 (1878), S. H. Burbury, Nature, 51,

Das Prinzip der elementaren Unordnung erlaubt uns nunmehr, die Betrachtungen der Wahrscheinlichkeitsrechnung in die kinetische Gastheorie einzuführen<sup>1)</sup> Die Wahrscheinlichkeitsrechnung hat für den Physiker und Chemiker durch ihre Anwendung in den verschiedensten Gebieten der Physik und Chemie eine große Bedeutung gewonnen und wird uns zu wiederholten Malen noch begegnen Die Begründer der Wahrscheinlichkeitsrechnung sind Pierre de Fermat<sup>2)</sup> (1601—1665), Blaise Pascal<sup>3)</sup> (1623—1662), Christian Huyghens<sup>4)</sup> (1629—1695), Gottfried Wilhelm Leibniz<sup>5)</sup> (1646—1716), Jakob Bernoulli<sup>6)</sup> (1654—1705) und Pierre Simon Laplace<sup>7)</sup> (1749—1827) Wir wollen uns kurz die für uns wichtigsten Lehrsätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung ins Gedächtnis rufen<sup>8)</sup>

Die Ereignisse, auf welche die Wahrscheinlichkeitsrechnung anwendbar sein soll, müssen bekanntlich das Merkmal der Zufälligkeit aufweisen Man kann z B die Wahrscheinlichkeit berechnen, daß man mit einem richtigen Würfel, der auf jeder Fläche eine der Ziffern 1 bis 6 trägt, eine bestimmte Ziffer würfelt, d h daß die mit dieser Ziffer versehene Fläche oben zu liegen kommt Das Werfen der bestimmten Ziffer ist das zufällige Ereignis, das erstens von den bestimmten beabsichtigten Versuchsbedingungen (einmaliges Werfen des Würfels) und zweitens von den unbestimmten, nicht beabsichtigten und nicht gekannten, d h zufälligen Nebenumständen in seinem Eintreten abhängig ist

Die Wahrscheinlichkeit  $W$  des Eintretens eines Ereignisses wird in der Wahrscheinlichkeitsrechnung stets ausgedrückt durch einen echten

78 (1894) S H Burbury, *Kinetic Theory of Gases*, S 3, Cambridge 1899, M Planck, *Acht Vorlesungen über theoretische Physik*, S 40—58, Leipzig, S Einzel 1910, und M Planck, *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, 2 Aufl, S 114, Leipzig, J A Barth 1918

<sup>1)</sup> Über die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung in der Naturwissenschaft siehe insbesondere P u T Ehrenfest, *Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik* Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften Bd IV, 2, II, Heft 6, Leipzig u Berlin, B G Teubner 1912

<sup>2)</sup> Pierre de Fermat, *Vraie opera mathematica*, Toulouse (1679)

<sup>3)</sup> Blaise Pascal, *Oeuvres ed par Bossut*, Bd V *Traité du triangle arithmétique* (1664) La Haye et Paris (1779)

<sup>4)</sup> Chr Huyghens, *De rationibus in ludo aleae* (1656)

<sup>5)</sup> G W Leibniz, *Dissertatio de arte combinatoria* (1666)

<sup>6)</sup> Jakob Bernoulli, *Ars conjectandi*, Basileae 1713, Ostwalds Klassiker Nr 107 u 108, Leipzig, W Engelmann 1899

<sup>7)</sup> P S Laplace, *Theorie analytique des probabilités* Paris 1812

<sup>8)</sup> Betreffs der Ausgangspunkte der Wahrscheinlichkeitsrechnung vgl H v Manger *Einführung in die höhere Mathematik* Bd I, S 96—98, Leipzig, S Einzel 1911 Das Standardwerk im dieses Gebiet ist E Czuber, *Wahrscheinlichkeitsrechnung*, Leipzig u Berlin, B G Teubner 1903

Bruch und ist gleich dem Quotienten aus der Zahl der dem Eintreten des Ereignisses günstigen Fälle  $g$  dividiert durch die möglichen Fälle  $m$ , so daß wir die Gleichung für  $W$  erhalten

$$W = \frac{g}{m} \quad (104)$$

Die Wahrscheinlichkeit, mit einem Würfel die Zahl 3 zu werfen, ist dann  $1/6$ , da es nur 6 mögliche gleich wahrscheinliche Fälle gibt und nur einer unter ihnen den Wurf 3 veranlaßt. Die Wahrscheinlichkeit  $W$  für ein zufälliges Ereignis ist diejenige Zahl, mit der man die große Zahl  $N$  der Versuchsfälle multiplizieren muß, um die Zahl der Fälle zu erhalten, in denen das Ereignis eintritt. Die Zahl der Würfe 3 wird unter  $10^6$  Würfeln  $\frac{1}{6} \cdot 10^6$  betragen.

Außer dem Begriff der Wahrscheinlichkeit sind insbesondere noch zwei Grundregeln zu merken. Wenn ein zufälliges Ereignis auf mehrere einander ausschließende Arten eintreten kann, so ist seine Wahrscheinlichkeit  $W$  gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Arten ( $W_1, W_2, W_3$ ), so daß gilt

$$W = W_1 + W_2 + W_3 \quad (105)$$

Die Wahrscheinlichkeit, mit einem Würfel mehr als 4 zu werfen, ist  $\frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3}$ , da das Ereignis auf 2 Arten (5 und 6) zustande kommen

kann, deren jede die gleiche Wahrscheinlichkeit ( $\frac{1}{6}$ ) hat. Endlich ist noch zu beachten, daß die Wahrscheinlichkeit  $W$  für das Zusammentreffen mehrerer voneinander unabhängiger, zufälliger Ereignisse gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten dieser Ereignisse ist, also daß gilt

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \quad (106)$$

Gilt nämlich ein Ereignis  $E$  dann für eingetroffen, wenn ein Ereignis  $E_1$  und ein davon unabhängiges  $E_2$  gleichzeitig eintreten, d. h. besteht also das Ereignis  $E$  in dem Zusammentreffen von  $E_1$  und  $E_2$ , und sind dem Ereignis  $E_1$  nur  $g_1$  Fälle günstig, aber  $m_1$  möglich, dem zweiten Ereignis  $E_2$  nur  $g_2$  günstig, aber  $m_2$  möglich, so ist die Anzahl der für  $E$  günstigen Fälle  $g$  gleich  $g_1 \cdot g_2$ , da sich jeder Fall  $g_1$  mit jedem Fall  $g_2$  verknüpfen kann, und die Zahl der möglichen Fälle für  $E$  ist analog  $m = m_1 \cdot m_2$ . Die Wahrscheinlichkeit für das Ereignis  $E$  ist dann

$$W = \frac{g}{m} = \frac{g_1 g_2}{m_1 m_2} = W_1 \cdot W_2$$

Die Wahrscheinlichkeit, mit zwei Würfeln gleichzeitig 3 zu werfen, ist demnach  $\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$

Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines Moleküls in einem beliebigen Geschwindigkeitskomponentenintervall, bzw. Geschwindigkeitselementargebiet beim stationären Gaszustand

Wir können nunmehr an die Ableitung des sehr wichtigen und interessanten Maxwell'schen Verteilungsgesetzes<sup>1)</sup> schreiten, wobei es nicht nötig ist, auf die Art der Zusammenstöße der Moleküle irgendwie näher einzugehen. Der Verteilungssatz läßt sich vielmehr aus sehr allgemeinen Betrachtungen gewinnen.

Wir nehmen erleuchtenderweise an, daß der Besitz einer Geschwindigkeitskomponente zwischen  $u$  und  $u + du$  für ein herausgegriffenes Molekül als ein Ereignis betrachtet werden kann, das von dem Besitz der anderen Geschwindigkeitskomponenten zwischen  $v$  und  $v + dv$  bzw. zwischen  $w$  und  $w + dw$  als unabhängig angesehen werden kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein herausgegriffenes Molekül eine Geschwindigkeitskomponente zwischen  $u$  und  $u + du$  besitzt, wird dann bloß eine Funktion von  $u$  und nicht auch von  $v$  und  $w$  sein. Wir wollen diese Wahrscheinlichkeit mit  $f(u)du$  bezeichnen. Hier besagt der Zusatz  $du$ , daß diese Wahrscheinlichkeit der Größe des unendlich kleinen Intervalles  $du$  direkt proportional ist, was mit anderen Worten nichts anderes als die Stetigkeit der von  $u$  abhängigen Funktion  $f(u)$  aussagt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül Geschwindigkeitskomponenten zwischen  $v$  und  $v + dv$  bzw. zwischen  $w$  und  $w + dw$  besitzt, wird dann analog  $f(v)dv$  bzw.  $f(w)dw$  sein. Da keine der drei Geschwindigkeitskomponenten vor den anderen beiden ausgezeichnet ist, muß die Form der Funktion  $f$  für alle drei die gleiche sein.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül gleichzeitig Geschwindigkeitskomponenten zwischen  $u$  und  $u + du$ ,  $v$  und  $v + dv$ ,  $w$  und  $w + dw$  besitzt, wird als Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein in dem Zusammentreffen dreier voneinander unabhängiger Ereignisse bestehendes Ereignis eintritt, nach Gl. (106) gleich sein

$$W = f(u)f(v)f(w)du\,dv\,dw \quad (107)$$

Gl. (107) gibt also die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein Molekül Geschwindigkeiten eines bestimmten Elementargebietes aufweist

<sup>1)</sup> J. C. Maxwell, Phil. Mag. (4), 19, 22 (1860). Wir folgen im obigen G. Jaeger, Fortschritte der kinetischen Gastheorie S. 11 ff., Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1906. Siehe auch die Literaturzusammenstellung G. Jaegers in Winkelmanns Handbuch d. Physik, 2. Aufl. Bd. III, S. 643.

Wir gehen nun von dem Elementargebiet  $u, v, w$ ,  $u + du, v + dv, w + dw$  zu einem unendlich nahen andern Elementargebiet über, d. h. wir variieren <sup>1)</sup> die Werte von  $u, v, w$  um  $\delta u, \delta v, \delta w$ . Diese Variation wollen wir zwar beliebig, jedoch mit der Einschränkung vornehmen, daß hierbei der Wert der Gesamtgeschwindigkeit  $c$  des Molekuls sich nicht ändert. Dies ist möglich, da wegen der Isotropie des Gases ein und derselbe  $c$ -Wert die verschiedensten Richtungen im Raume aufweisen wird, er also auch aus den verschiedensten Werten der Komponenten  $u, v$  und  $w$  zusammengesetzt sein kann. Wir erhalten unter dieser Bedingung aus der Gleichung

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2, \quad (108)$$

wenn wir  $u, v$  und  $w$  als unabhängige Variable, dagegen  $c$  als Konstante behandeln, durch Variation

$$u \delta u + v \delta v + w \delta w = 0 \quad (109)$$

Die Variation des Wahrscheinlichkeitswertes von Gl (107) beträgt bei dieser Änderung der Geschwindigkeitskomponenten

$$\begin{aligned} \delta W_{u,v,w} &= \delta [f(u)f(v)f(w) du dv dw] = \\ &= du dv dw [f'(u)f(v)f(w)\delta u + f(u)f'(v)f(w)\delta v + f(u)f(v)f'(w)\delta w] + \\ &\quad + f(u)f(v)f(w)\delta [du dv dw] \end{aligned}$$

Da nun einerseits die Größe des Elementargebietes beim Uebergang von einem zum andern sich nicht ändern soll, also  $\delta [du dv dw]$  gleich Null ist und da ferner bei konstantem  $c$  wegen der Isotropie des Gases die Wahrscheinlichkeit  $W$  bei der Variation unverändert bleiben muß, folgt weiter

$$f'(u)f(v)f(w)\delta u + f(u)f'(v)f(w)\delta v + f(u)f(v)f'(w)\delta w = 0$$

und nach Division durch  $f(u)f(v)f(w)$

$$\frac{f'(u)}{f(u)}\delta u + \frac{f'(v)}{f(v)}\delta v + \frac{f'(w)}{f(w)}\delta w = 0 \quad (110)$$

Wir sind nunmehr in der Lage, die Form des Wahrscheinlichkeitsausdruckes zu ermitteln. Wir multiplizieren Gl (109) noch mit einem willkürlichen konstanten Faktor  $\lambda$  und addieren sie zu Gl (110). Wir bekommen dann

$$\left[ \frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u \right] \delta u + \left[ \frac{f'(v)}{f(v)} + \lambda v \right] \delta v + \left[ \frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w \right] \delta w = 0$$

<sup>1)</sup> Während  $du, dv, dw$  sich auf die Ausdehnung eines Elementargebietes beziehen, vermitteln  $\delta u, \delta v, \delta w$  den Uebergang von einem Elementargebiet zu einem andern. Zur Ausführung der Variation wird nach  $u, v, w$  differenziert und statt des Differentialzeichens  $d$  das Variationszeichen  $\delta$  gesetzt. Betreffs der Variationsrechnung vgl. J. A. Serret, Lehrbuch der Differential und Integralrechnung.

Da wir nun  $\mathcal{E}u$ ,  $\partial r$ ,  $\partial w$  offenbar beliebig unendlich kleine Werte annehmen lassen können, kann die letzte Gleichung in jedem wahlbaren Fall nur gültig sein, wenn die eingeklammerten einzelnen Faktoren gleich Null sind, so daß gilt

$$\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u = 0, \quad \frac{f'(r)}{f(r)} + \lambda r = 0 \quad \text{und} \quad \frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w = 0 \quad (111)$$

Schreiben wir die Gleichung für  $u$  wie folgt

$$\frac{f'(u)}{f(u)} = -\lambda u \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial f(u)}{\partial u f(u)} \partial u = -\lambda u \partial u$$

oder

$$\partial \ln f(u) = -\lambda u \partial u,$$

so erhält man durch Integration nach  $u$

$$\ln f(u) = -\lambda \frac{u^2}{2} + \ln A,$$

wo  $A$  eine willkürliche Integrationskonstante ist. Die letzte Gleichung können wir endlich noch in der Form schreiben

$$f(u) = A e^{-\frac{\lambda u^2}{2}}$$

Analog erhalten wir für  $r$  und  $w$  die Gleichungen

$$f(r) = A e^{-\frac{\lambda r^2}{2}} \quad \text{und} \quad f(w) = A e^{-\frac{\lambda w^2}{2}}$$

Wenn wir endlich noch eine sich später als zweckmäßig erweisende Substitution einführen und

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{1}{\alpha^2}$$

setzen, wo  $\alpha$  dann auch eine willkürliche Konstante bedeutet, so erhalten wir schließlich für die Wahrscheinlichkeit, daß ein herausgegriffenes Molekül eine Geschwindigkeitskomponente zwischen  $u$  und  $u + du$  besitzt, den Ausdruck

$$W = f(u) du = A e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du \quad (112)$$

und für die Zahl der Moleküle  $dN_u$ , welche unter den  $N$  Molekülen eines Gasmoles Geschwindigkeitskomponenten zwischen  $u$  und  $u + du$  besitzen<sup>1)</sup>

$$dN_u = N A e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du \quad (113)$$

<sup>1)</sup> Gleichungen die Gl (112) u (113) völlig analog sind, gelten übrigens auch in der wichtigen Theorie der Beobachtungsfehler, die von C. F. Gauss geschaffen wurde und zu der Methode der kleinsten Quadrate führte. Eine Gl (113) analog gebaute gibt z. B. in der Fehlertheorie die Zahl  $dN$  der Messungen einer und der-

Die Konstante  $A$  läßt sich nun ermitteln, wenn man bedenkt, daß bei einer Integration von Gl (118) zwischen den Grenzen  $-\infty$  und  $+\infty$  die Gesamtzahl der Moleküle  $N$  sich ergeben muß, da die Geschwindigkeitskomponenten  $u$  aller Moleküle zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$  liegen müssen. Man erhält demnach

$$NA \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{a^2}} du = N$$

oder

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{a^2}} du = 1$$

Da natürlich auch analog für die  $v$ -Achse gelten muß

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{v^2}{a^2}} dv = 1,$$

so erhält man durch Multiplikation beider Ausdrücke <sup>1)</sup>

$$\left( A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{a^2}} du \right) \left( A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{v^2}{a^2}} dv \right) = A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2+v^2}{a^2}} du dv = 1$$

Setzt man  $\frac{u}{a} = x$ ,  $\frac{v}{a} = y$ , so wird dies

$$A^2 a^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy = 1$$

Faßt man  $x$  und  $y$  als die Koordinaten eines rechtwinkligen Koordinatensystems auf und führt ebene Polarkoordinaten ein, so erhält man <sup>2)</sup>

$$x^2 + y^2 = r^2 \text{ und } dx dy = r dr d\vartheta$$

selben Größe an, die unter  $N$  Messungen einen Beobachtungsfehler von der Größe zwischen  $u$  und  $u+du$  aufweisen. Analog sind in den Fällen der Molekülgeschwindigkeitskomponenten und der Beobachtungsfehler die symmetrische Gruppierung der Geschwindigkeitskomponentenwerte um den Punkt 0 (Fig. 43) zu beiden Seiten der  $u$ -Achse und die symmetrische Gruppierung der Beobachtungsfehler um den dem 0 Punkt entsprechenden wahren Wert der zu messenden Größe. Vgl. hierzu W. Neunst u. A. Schönflies, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 4. Aufl., S. 313–318, München u. Berlin, R. Oldenbourg 1904.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. H. A. Lorentz, Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung, 2. Aufl., S. 357 ff., Leipzig, J. A. Barth 1907.

<sup>2)</sup> Siehe H. A. Lorentz, l. c. S. 119 u. 367.

Substituiert man dies in das Doppelintegral, so bekommt man

$$\pi \cdot \pi \cdot \alpha^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(v^2 + w^2)} dv dw = \pi \cdot \pi \cdot \alpha^2 \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-v^2} dv d\vartheta = 1$$

Das Integral nach  $d\vartheta$  von 0 bis  $2\pi$  gibt  $2\pi$ , so daß wir weiter bekommen

$$2\pi \cdot \pi \cdot \alpha^2 \int_0^{\infty} e^{-v^2} dv = 1,$$

was bei Substitution von  $-v^2 = z$  wird

$$- \frac{2\pi}{\alpha^2} \pi \cdot \alpha^2 \int_0^{\infty} e^z dz = - \left[ \pi \cdot \pi \cdot \alpha^2 e^z \right]_0^{\infty} = - \left[ \pi \cdot \pi \cdot \alpha^2 e^{-v^2} \right]_0^{\infty} = \pi \cdot \pi \cdot \alpha^2 = 1$$

Es folgt hieraus

$$\alpha = \frac{1}{\sigma \sqrt{\pi}}$$

und für  $f(u)$  bzw.  $f(v)$  bzw.  $f(w)$

$$f(u) = \frac{1}{\sigma \sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}, f(v) = \frac{1}{\sigma \sqrt{\pi}} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}, f(w) = \frac{1}{\sigma \sqrt{\pi}} e^{-\frac{w^2}{\alpha^2}} \quad (114)$$

Für die Zahl der Moleküle mit Geschwindigkeitskomponenten eines bestimmten Elementargebietes folgt aus (107) und (114)

$$dN_{u,v,w} = N \frac{1}{\alpha^3 \pi^{3/2}} e^{-\frac{(u^2 + v^2 + w^2)}{\alpha^2}} du dv dw \quad (115)$$

Wir wollen nun nach der Zahl derjenigen Moleküle fragen, welche unter den  $N$ -Molekülen des Gasmoles eine Geschwindigkeit von der Größe  $c$  bis  $c + dc$  besitzen, wobei uns die Richtung, nach welcher diese Geschwindigkeit  $c$  im Raum orientiert ist, nicht interessiert. Wir beachten jetzt also nur die Größe der Geschwindigkeit  $c$  und nicht ihre Richtung. Um die gewünschte Zahl ermitteln zu können, müssen wir in Gl. (115) zunächst räumliche Polarkoordinaten<sup>1)</sup> einführen. Das räumliche Polarkoordinatensystem ist in Fig. 43 veranschaulicht.

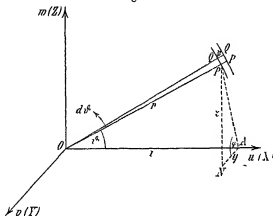
In Fig. 43 sind die rechtwinklige Koordinatenachsen und ein Punkt  $P$ , der nicht in den durch zwei Koordinatenachsen definierten Ebenen liegt, gezeichnet. Der Punkt  $P$  liegt vielmehr aus der Zeichenebene ( $XZ$ ) heraus. Fällt man von  $P$  aus eine Senkrechte  $PN$  auf die

<sup>1)</sup> Siehe H. A. Lorentz, I c S. 148



$XY$ -Ebene und von  $N$  eine Senkrechte  $NA$  auf die  $X$ -Achse, so erhält man die drei rechtwinkligen Koordinaten des Punktes, nämlich 1,  $y$ ,  $z$ . Der Punkt  $P$  wird aber auch durch die Polarkoordinaten definiert, nämlich 1 durch die Strecke  $OP = r$ , seine Entfernung vom Ursprungspunkt, welche Strecke im allgemeinen aus der  $ZX$ -Ebene (Zeichenebene) herausragt, 2 durch den Winkel  $\vartheta$ , den die Gerade  $OP$  mit der positiven  $X$ -Achse (Achse des Polarkoordinatensystems) einschließt, und endlich 3 durch den Winkel  $\varphi$ , welchen die durch  $OP$  und  $OX$  gelegte Ebene mit der  $XY$ -Ebene einschließt<sup>1)</sup>. Damit der Punkt  $P$  alle möglichen Lagen im Raum einnehmen kann, ist es nun nötig, daß die Werte

Fig. 48



von  $r$  zwischen 0 und  $+\infty$ , die von  $\vartheta$  zwischen 0 und  $\pi$  und die von  $\varphi$  zwischen 0 und  $2\pi$  variieren. Zwischen den rechtwinkligen Koordinaten und den Polarkoordinaten bestehen, da  $PA \perp OX$  ist, die Beziehungen

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad x = r \cos \vartheta, \quad y = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad z = r \sin \vartheta \sin \varphi$$

Das Volumelement<sup>2)</sup> im Polarkoordinatensystem erhalten wir folgendermaßen. Wir zeichnen uns in der durch  $OP$  und die  $X$ -Achse definierten Ebene einen zweiten Radiusvektor  $OQ$  von der Größe  $r$ , der mit der  $X$ -Achse den Winkel  $\vartheta + d\vartheta$  einschließt, ferner zeichnen wir um  $O$  Stücke von Kreisen mit den Radien  $r$  und  $r + dr$ , welche Stücke durch  $QP$  und  $Q'P'$  dargestellt werden<sup>3)</sup>. Das Flächenelement  $QPQ'P'$  können wir näherungsweise als Rechteck betrachten, dessen eine Seite  $QP = r d\vartheta$

<sup>1)</sup> Die Linie  $PA$  ist die von  $P$  in der Ebene  $OPX$  auf die  $X$ -Achse gefällte Senkrechte. Die Winkel  $PAO$  und  $NAO$  sind also rechte, dagegen  $PAN$  ein schiefer.

<sup>2)</sup> H. A. Lorentz, I c S 382

<sup>3)</sup>  $Q'$  und  $P'$  liegen in der Verlängerung von  $OP$  und  $OQ$ .

ist<sup>1)</sup>, während die andere  $QQ' = d$  ist. Der Flächeninhalt  $QQ'PP'$  ist daher  $\int d \sin \vartheta d\vartheta$ . Läßt man die Figur  $QQ'PP'$  um die  $X$ -Achse rotieren, so entsteht aus  $QQ'PP'$  ein ringförmiges Volumenelement, das durch unendlich viele unendlich nahe durch die  $X$ -Achse mit verschiedenen Winkeln  $\vartheta$  gelegte Ebenen wieder in lauter kleine Volumenelemente zerlegt wird, die angenähert als Parallelepipede zu betrachten sind. Die von  $P$  aus auf den Beschauer gerichtete Kante eines solchen Volumenelementes ist als Bogen des um die  $X$ -Achse mit dem Radius  $AP = r \sin \vartheta$  geschlagenen Kreises gleich  $r \sin \vartheta d\vartheta$ . Das Volumenelement im Polarkoordinatensystem ist somit gleich  $r^2 d\vartheta \sin \vartheta dr d\varphi$ .

Führen wir nun in Gl (115), in der  $u$ ,  $v$  und  $w$  die Rolle von  $x$ ,  $y$  und  $z$  spielen, Polarkoordinaten ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} dN_{u,v,w} &= dN_{r,\vartheta,\varphi} = N \frac{1}{\sigma^3 \pi^{3/2}} e^{-\frac{(u^2+v^2+w^2)}{\sigma^2}} du dv dw = \\ &= N \frac{1}{\sigma^3 \pi^{3/2}} e^{-\frac{c^2}{\sigma^2}} c^2 dc \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \end{aligned} \quad (116)$$

da, wie leicht ersichtlich, erstens die Gleichung

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

gilt, ferner  $c$  die Rolle von  $r$  spielt und endlich das Volumenelement  $du dv dw$  durch das Volumenelement  $r^2 d\vartheta \sin \vartheta dr d\varphi$  zu ersetzen ist<sup>2)</sup>.

Wir können nun die Frage beantworten, wie groß die Zahl der Moleküle mit einer Geschwindigkeit zwischen den Grenzen  $c$  und  $c + dc$  ohne Rücksicht auf ihre Orientierung im Raume ist. Diese Anzahl finden wir durch Integration von Gl (116) bezüglich  $\vartheta$  zwischen 0 und  $\pi$  und bezüglich  $\varphi$  zwischen 0 und  $2\pi$ . Wir bekommen so

$$\begin{aligned} dN &= N \frac{1}{\sigma^3 \pi^{3/2}} e^{-\frac{c^2}{\sigma^2}} c^2 dc \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \\ &= -N \frac{2\pi}{\sigma^3 \pi^{3/2}} e^{-\frac{c^2}{\sigma^2}} c^2 dc \left[ \cos \vartheta \right]_0^\pi = \\ &= N \frac{4}{\sqrt{\pi} \sigma^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\sigma^2}} dc. \end{aligned} \quad (117)$$

Die Gl (117) spricht das Maxwell'sche Verteilungsgesetz aus, das wir uns noch etwas veranschaulichen wollen

<sup>1)</sup> Folgt aus der Proportion  $QP : 2r\pi = d\vartheta : 2\pi$  (Winkel im Bogenmaß)

<sup>2)</sup> Folgt aus der Proportion  $c : 2\pi r \sin \vartheta = dc : 2\pi$

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu H. A. Lorentz I, S. 334-387

# Wahrscheinlichster Geschwindigkeitswert Veranschaulichung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes

Zu diesem Zweck müssen wir uns erst die Bedeutung der Größe  $\alpha$  klar machen. Da  $dN_c$  in Gl (117) eine reine Zahl sein muß, so muß  $\sigma$  die Dimension einer Geschwindigkeit besitzen. Wir differenzieren nun Gl (117) partiell nach  $c$  und sehen zu, für welchen  $c$ -Wert  $dN$  in Gl (117) etwa eine ausgezeichnete Stelle hat. Wir bekommen dann

$$\frac{\partial [dN_c]}{\partial c} = N \frac{4}{\sqrt{\pi} \sigma^3} d\epsilon \left( 2c e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} - c^3 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} \frac{2c}{\sigma^2} \right)$$

Dieser Ausdruck muß an einer ausgezeichneten Stelle der Funktion  $dN_c$  den Wert Null haben, was wieder mit Nullwerden des zweiten Faktors identisch ist. Aus der Gleichung

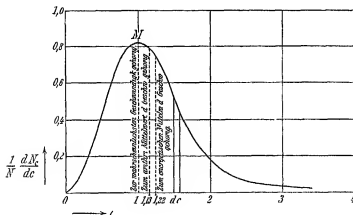
$$2c e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} = \frac{2c^3}{\alpha^2} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}$$

folgt

$$1 = \frac{c^2}{\sigma^2} \text{ bzw. } c^2 = \sigma^2$$

Da aus Gl (117) für  $c=0$  ein Wert von  $dN_c$  gleich Null folgt, ferner für  $c=\infty$  die Größe  $dN_c$  auch gleich Null sein muß<sup>1)</sup>, und da endlich

Fig 44



weiter alle Werte von  $dN_c$  als Molekülanzahlen notwendig positiv sein müssen, so folgt aus den Regeln für Maxima und Minima von Funktionen, daß für den Wert  $c=\sigma$  die Größe  $dN_c$  ein Maximum besitzt. Die Größe  $\alpha$  können wir daher als die wahrscheinlichste Geschwin-

<sup>1)</sup> Es erhalten sonst die  $dN_c$  Teilchen eine endliche kinetische Energie

digkeit bezeichnen, d h als diejenige, welche den größten Bruchteil der vorhandenen  $N$ -Moleküle im stationären Zustand aufweist

Eine lebhafte Veranschaulichung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes bietet Fig 41<sup>1)</sup>

In dieser Figur nehmen wir die Werte von  $c$  als Abszissen, wobei wir den Wert der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit  $\sigma$  als Einheit wählen Als Ordinaten tragen wir die aus Gl (117) berechneten Werte

$$\frac{1}{dc} \frac{dN_c}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} c^2 e^{-c^2} \text{ ein, d h den auf das jeweilige Geschwindigkeitsgebiet } dc = 1 \text{ entfallenden Bruchteil der gesamten vorhandenen Moleküllzahl.}$$

Man erhält dann eine Kurve, die von  $c = 0$  bis  $c = \alpha = 1$  von Null steil zu einem Maximum  $M$  ansteigt, von  $c = \sigma = 1$  ab aber langsamer abklüngt und bei  $c = 3\sigma = 3$  schon fast die Abszissenachse erreicht. Schneidet man sich aus der zwischen der Kurve und der Abszissenachse liegenden Fläche ein kleines Rechteck mit der Grundlinie  $dc$  heraus, so ist sein Flächeninhalt  $dc \frac{1}{dc} \frac{dN_c}{N} = \frac{dN_c}{N}$ , d h er

gibt den Bruchteil der Moleküle an, die im stationären Gaszustand Geschwindigkeiten zwischen  $c$  und  $c + dc$  aufweisen. Der Flächeninhalt der ganzen zwischen der Kurve und der Abszissenachse liegenden Fläche

$$\text{muß natürlich gleich } \frac{1}{N} \int_0^\infty dN_c = 1 \text{ sein.}$$

Die Bruchteile der Moleküle in den Geschwindigkeitsbereichen, die  $\sigma$  nahe liegen, kann man auch aus der folgenden kleinen näherungsweise Tabelle ersehen.

Tabelle 20

$\Delta c$	$\frac{\Delta N_c}{N}$	$\Delta c$	$\frac{\Delta N_c}{N}$
0—0.1	0.001	1.3—1.4	0.112
0.1—0.2	0.021	1.5—1.7	0.078
0.2—0.3	0.063	1.7—1.9	0.058
0.3—0.4	0.112	1.9—2.1	0.034
0.4—0.5	0.149	2.1—2.3	0.030
0.5—0.6	0.161	2.3—2.5	0.008
0.6—0.7	0.150		

In Tab 20 stehen in der ersten Kolonne die Geschwindigkeitsintervalle<sup>2)</sup>, in der zweiten die angenäherten, in ihnen befindlichen

<sup>1)</sup> Diese Figur gilt für alle Gastemperaturen.

<sup>2)</sup> Wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $\alpha$  gleich 1 gesetzt.

Molekülbruchteile Man sieht, daß nun die in der Nähe der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit  $\sigma = 1$  gelegenen Intervalle namhafte Bruchteile aufweisen Da die meisten Moleküle Geschwindigkeiten in der Nähe von  $\sigma$  besitzen, sieht man, daß  $\sigma$  die in den Einteilungen von S. 77 angenommene bei allen Molekülen gleiche Geschwindigkeit näherungsweise repräsentiert Es braucht wohl kaum nochmals hervorgehoben zu werden, daß, wenn auch die Zahl der Moleküle jedes Geschwindigkeitsintervalles im stationären Zustand konstant bleibt, doch die individuellen Moleküle jedes Intervalles stets wechseln Man hat es mit einem sog dynamischen Gleichgewicht zu tun<sup>1)</sup>

Kinetische Ableitung des Gasdruckes unter Berücksichtigung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes und des schiefen Stoßes auf die Gefäßwände Energetischer und arithmetischer Mittelwert der Geschwindigkeit

Wir wollen nun nach Kenntnis des Maxwellschen Verteilungsgesetzes noch einmal zusehen, wie wir den von dem Gase auf die Gefäßwandungen ausgeübten Druck berechnen können und wollen hierbei gleich noch ein schiefes Aufprallen der Gas molecule auf die Gefäßwandungen berücksichtigen

Zu diesem Zwecke ermitteln wir zunächst, wie viele Moleküle des Gases im stationären Zustand pro Kubikzentimeter eine bestimmt gerichtete Geschwindigkeit besitzen, wobei wir von der Verschiedenheit der Geschwindigkeitsgröße zunächst absehen Wir denken uns in irgendeinem Punkt  $O$  des Gasinnern ein räumliches, rechtwinkliges Koordinatensystem errichtet, wie dies in Fig. 45 angedeutet ist<sup>2)</sup>

Wir zeichnen in der  $YZ$ -Ebene mit dem Radius 1 einen Kreis um  $O$ , dessen Durchschnittspunkt mit der nach vorne gerichteten  $X$ -Achse  $P$  ist Um irgendeine Richtung im Raume, z. B. die von  $OC$ , zu fixieren, brauchen wir nur den Winkel  $\vartheta$  zwischen dieser Richtung, z. B.  $OC$ , und der oberen  $X$ -Achse, sowie weiter den Winkel  $\varphi$  anzugeben, welchen die durch die  $X$ -Achse und die Richtung, z. B.  $OC$ , gelegte Ebene mit der  $XY$ -Ebene einschließt Diesen Winkel  $\varphi$  kann man durch den Bogen  $PE$  auf dem Kreis in der  $YZ$ -Ebene messen<sup>3)</sup> Alle

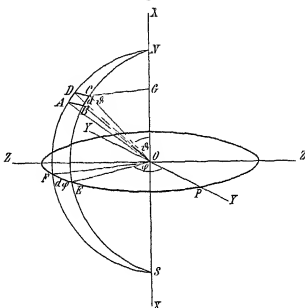
<sup>1)</sup> Betrifft das Maxwellsche Gesetz; vgl. auch L. Natanson, ZS f. physik. Chem. 14, 151 (1894) und Ann. d. Phys. (3), 34, 1—11 (1888)

<sup>2)</sup> Die Bezeichnungen von Fig. 45 sind analog denen von Fig. 43

<sup>3)</sup> Denkt man sich um  $O$  eine Kugel mit dem Radius 1 geschlagen, so kann man den Kreis in der  $YZ$ -Ebene als Äquator,  $N$  und  $S$  als Nord- und Südpol, den größten Kreis  $NPS$  als Nullmeridian, den Winkel  $\varphi$  als Länge und den Winkel  $\vartheta$  als Komplement zur Breite auffassen Es entspricht dies der geographischen Ortsbestimmung auf der Erde

Richtungsmöglichkeiten werden erschöpft, wenn wir  $\varphi$  zwischen 0 und  $2\pi$  und  $\vartheta$  zwischen 0 und  $\pi$  variieren lassen. Lassen wir den Winkel  $\vartheta$  um das Stück  $BC = d\vartheta$  wachsen und ebenso den Winkel  $\varphi$  um das Stück  $AB = EF = d\varphi$ , so können wir auf der Kugel mit dem Radius 1 ein Flächenstück  $ABCD$  bzw. eine Pyramide  $ABCD O$  definieren, innerhalb derer alle Richtungen mit Winkeln zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  bzw.

Fig. 45



$\varphi$  und  $\varphi + d\varphi$  liegen. Die Größe der Fläche  $ABCD = BC \cdot CD$  läßt sich leicht finden.  $BC$  ist gleich  $d\vartheta$  und für  $CD$  folgt aus der Proportion <sup>1)</sup>.

$$CD : EF = CG : EO$$

bzw

$$CD : d\varphi = 1 : \sin \vartheta$$

der Wert  $CD = d\varphi \sin \vartheta$ . Folglich ist die Fläche

$$ABCD = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

Da in unserem Gase nun wegen der Isotropie keine Richtung im Raume vor der anderen ausgezeichnet ist, so muß, wenn  $N$  die Zahl der Moleküle im Gasvolumen ist, die Anzahl  $dN_{\vartheta, \varphi}$  der Moleküle mit Geschwindigkeiten der Richtungen zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  bzw. zwischen  $\varphi$  und  $\varphi + d\varphi$  sich zu der gesamten Zahl der Moleküle  $N$  im stationären Zu-

<sup>1)</sup>  $CD$  und  $EF$  entsprechen in verschiedenen großen Kreisen gleichen Winkeln

stand verhalten wie die Fläche  $ABCD$  zu gesamten Oberfläche der Kugel mit dem Radius 1. Es gilt also die Proportion

$$dN_{\vartheta, \varphi} / N = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi / 4\pi \quad (118)$$

Die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter, welche die herausgegriffene Richtung im Raume haben, ist also, wenn  $r$  das Volumen von 1 Mol bedeutet, gegeben durch

$$dn_{\vartheta, \varphi} = \frac{N}{4\pi r} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (119)$$

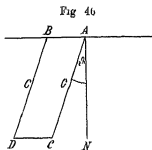
Wir können nun auch, auf dem Ausdruck (118) fußend, angeben wie groß die Zahl der Moleküle pro Mol ist, welche eine Geschwindigkeit der angegebenen Richtung und gleichzeitig der Größe zwischen  $c$  und  $c + dc$  im stationären Zustand besitzen. Diese Größe ergibt sich durch die Proportion

$$dN_{c, \vartheta, \varphi} / dN_c = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi / 4\pi,$$

wo  $dN_c$  die Zahl der Moleküle pro Mol mit Geschwindigkeiten zwischen  $c$  und  $c + dc$  ohne Rücksicht auf ihre Orientierung im Raume ist. In jedem Kubikzentimeter des Gases ist dann die Zahl der hervorgehobenen Moleküle

$$dn_{c, \vartheta, \varphi} = \frac{dN_c}{4\pi r} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (120)$$

Wir zeichnen uns nun in Fig. 46 einen horizontalen Durchschnitt durch einen Quadratzentimeter der vertikal gedachten umschließenden ebenen Gefäßwand, sowie die in dem Punkte  $A$  errichtete Flächennormale  $AN$ . Sodann zeichnen wir einen Winkel  $\vartheta$ , den z. B. eine in der mit der Zeichenebene identische Horizontalebene liegende Gerade  $AC$  mit der Flächennormalen einschließt. Durch die Gerade  $AC$  ist eine bestimmte Richtung im Raume definiert. Alle die Moleküle, die in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Wandung mit Geschwindigkeiten der Größe zwischen  $c$  und  $c + dc$  und der Richtung zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  bzw.  $\varphi$  und  $\varphi + d\varphi$  auftreffen, befinden sich bis auf unendlich kleine Abweichungen in einem Prisma, dessen Grundfläche die Flächeneinheit  $AB$  und dessen Kante gleich  $AC = BD = c$  ist<sup>1)</sup>. Da nun die Zahl der im Kubikzentimeter des Gases befindlichen Moleküle der hervorgehobenen Art durch den Ausdruck 120 gegeben ist und das Volumen



<sup>1)</sup> Da wir es mit einem stationären Zustand zu tun haben, so ist es einleuchtend (wenn auch nicht streng erwiesen), daß bei obiger Betrachtung die Molekülstoßsummenstöße nichts an den Verhältnissen ändern.

des Prismas  $c \cos \vartheta$  beträgt, so treffen in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit insgesamt

$$\frac{dN_c}{4\pi v} c \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\varphi$$

Moleküle der hervorgehobenen Art auf. Beim Aufprall auf die Wand hat jedes dieser Moleküle eine zur Wand senkrechte Geschwindigkeitskomponente  $c \cos \vartheta$  und eine zur Wand parallele Geschwindigkeitskomponente  $c \sin \vartheta$ . Die letztere bleibt beim elastischen Stoß unverändert, während die erste der Größe nach erhalten bleibt, jedoch ihre Richtung in die entgegengesetzte verwandelt wird. Die Aenderung der Bewegungsgröße jedes Moleküls beim Stoß ist somit  $2m c \cos \vartheta$ , die aller der hervorgehobenen Moleküle pro Zeiteinheit, die gleich dem von ihnen senkrecht auf die Wandung ausgeübten Druck ist, ergibt die Gleichung

$$dp_{\vartheta, \varphi} = \frac{m}{2\pi v} \frac{dN_c}{c^2} \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (121)$$

Um den Druck sämtlicher Moleküle der Geschwindigkeiten zwischen  $c$  und  $c + dc$  ohne Rücksicht auf ihre Orientierung im Raum zu erhalten, müssen wir bezüglich  $\varphi$  über 0 bis  $2\pi$ , bezüglich  $\vartheta$  von 0 bis  $\frac{\pi}{2}$  integrieren. Wir bekommen so

$$\begin{aligned} dp_c &= \frac{m}{2\pi v} \frac{dN_c}{c^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta d\varphi = \\ &= - \frac{m}{3} \frac{dN_c}{c^3} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \vartheta d(\cos \vartheta) = - \frac{m}{3v} \frac{dN_c}{c^2} \left[ \cos^3 \vartheta \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \\ &= \frac{mc^2 dN_c}{3v} \end{aligned} \quad (122)$$

Wollen wir nun endlich den gesamten Druck ermitteln, den die auf die Flächeneinheit auftreffenden Moleküle aller Geschwindigkeitsgrößen senkrecht ausüben, so haben wir nach Gl. (122) bezüglich  $c$  von 0 bis  $\infty$  zu integrieren. Wir bekommen dann

$$p = \frac{m}{3v} \int_0^{\infty} c^2 dN_c = \frac{Nm}{3v} \frac{\int_0^{\infty} c^2 dN_c}{N} = \frac{Nm}{3v} \overline{c^2} \quad (123)$$

Die in (123) vorkommende Größe

$$\frac{\int_0^{\infty} c^2 dN_c}{N} = \overline{c^2} \quad (124)$$



heißt das mittlere Geschwindigkeitsquadrat. Durch seine Einführung nimmt die Gl (123) eine der Gl (23) völlig analoge Form an.

Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat können wir nun durch Anwendung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes zu der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit  $\alpha$  leicht in Beziehung setzen. Zu diesem Zwecke brauchen wir bloß in Gl (124) die Gl (117) einzusetzen, wodurch wir erhalten

$$\overline{c^2} = \frac{4}{\sqrt{\pi} \alpha^3} \int_0^{\infty} c^4 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \quad (125)$$

Zur Auflösung dieses Integrals benutzen wir die bekannte<sup>1)</sup> Formel der partiellen Integration

$$\int u dv = uv - \int v du,$$

wo  $u$  und  $v$  Funktionen von  $c$  sind. Durch Substitution von  $dv = v' dc$  und  $du = u' dc$  wird dies im Fall bestimmter Integrale

$$\int_a^b u v' dc = [uv]_{c=a}^{c=b} - \int_a^b v u' dc \quad (126)$$

Setzen wir in Gl (125)

$$u = c^3, \quad v' dc = e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c dc,$$

so wird, wie man bei der Substitution  $-\frac{c^2}{\alpha^2} = z$  sieht, weiter

$$v = \int v' dc = -\frac{\alpha^2}{2} \int e^z dz = -\frac{\alpha^2}{2} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}$$

und somit unter Benutzung von (126)

$$\overline{c^2} = \frac{4}{\sqrt{\pi} \alpha^3} \left\{ \left[ -\frac{\alpha^2}{2} c^3 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} \right]_0^{\infty} + \frac{3\alpha^2}{2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 dc \right\}$$

Das erste Integral des Klammerausdruckes hat aber den Wert Null<sup>2)</sup>, so daß wir erhalten

$$\overline{c^2} = \frac{6}{\sqrt{\pi} \alpha} \int_0^{\infty} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 dc \quad (127)$$

<sup>1)</sup> H. A. Lorentz, Lehrbuch der Diff. u. Integralrechnung, 2. Aufl., S. 315

<sup>2)</sup> Da nämlich nach H. A. Lorentz, l. c. S. 406, gilt

$$e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} = \frac{1}{e^{\frac{c^2}{\alpha^2}}} = \frac{1}{e + \frac{c^2}{\alpha^2} + \frac{c^4}{2\alpha^4} + \frac{c^6}{3\alpha^6} + \dots}$$

Gl (127) hat eine einfachere Form als Gl (125). Benutzen wir zur weiteren Auflösung von Gl (127) wieder die Gl (126) und setzen

$$u = e, \quad e' de = e^{-\frac{e^2}{a^2}} e \, de, \quad e = -\frac{\sigma^2}{2} e^{-\frac{e^2}{a^2}},$$

so wird aus Gl (127)

$$\begin{aligned} \overline{e^2} &= \frac{6}{\sqrt{\pi} \sigma} \left\{ \left[ -\frac{\sigma^2}{2} e^{-\frac{e^2}{a^2}} \right]_0^\infty + \frac{\sigma^2}{2} \int_0^\infty e^{-\frac{e^2}{a^2}} de \right\} = \\ &= \frac{3\sigma}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\frac{e^2}{a^2}} de \end{aligned} \quad (128)$$

Setzen wir in (128) für  $\frac{e}{a}$  das Zeichen  $z$ , so wird

$$\overline{e^2} = \frac{3\sigma^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-z^2} dz \quad (128a)$$

Um dieses letzte noch einfachere Integral zu ermitteln, brauchen wir nur zu bedenken, daß nach S 218 gilt

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy &= \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-r^2} r \, d\vartheta dr = 2\pi \int_0^\infty e^{-r^2} r \, dr = \\ &= \int_0^\infty e^{-t} dt = -\pi [e^{-t}]_0^\infty = \pi \end{aligned} \quad (129)$$

Es muß aber anderseits auch aus Symmetriegründen gelten:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy = \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \right]^2 = \left[ 2 \int_0^\infty e^{-x^2} dx \right]^2 \quad (130)$$

Aus (129) und (130) folgt dann

$$\int_0^\infty e^{-x^2} dx \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \int_0^\infty e^{-z^2} dz$$

so wird weiter

$$e^{-\frac{e^2}{a^2}} = \frac{1}{\frac{e}{e^3} + \frac{\frac{1}{a^2}e}{1^2} + \frac{e}{2^2} + \frac{e^3}{3^2} + \dots}$$

Dieser Ausdruck nimmt für  $e = \infty$  den Wert Null an. Für  $e = 0$  ersieht man unmittelbar, daß  $e^2 e^{-\frac{e^2}{a^2}}$  den Wert Null hat.

Somit wird schließlich aus (128a)

$$\overline{c^2} = \frac{3\sigma^2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\pi} = \frac{3\sigma^2}{2}, \quad (131)$$

womit die Beziehung zwischen dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat und der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit gefunden ist

Für den Gasdruck erhält man noch durch Kombination von Gl (123) und (131) die Formel

$$p = \frac{Nm}{3v} \quad \overline{c^2} = \frac{Nm}{2v} \sigma^2 \quad (132)$$

Aus Gl (123) ersieht man, daß das mittlere Geschwindigkeitsquadrat dieselbe Rolle spielt, wie das Quadrat der früher (Gl 23) als einheitlich angenommenen Geschwindigkeit. Dementsprechend wird die Größe  $\sqrt{\overline{c^2}}$  den gleichen Wert wie die aus Gl (24) berechnete, für alle Moleküle gleich angenommene Geschwindigkeit haben. Da  $\frac{mc^2}{2}$  die durchschnittliche (mittlere) kinetische Energie eines Gasmoleküls ist, kann man die Größe  $\sqrt{\overline{c^2}}$  den energetischen Mittelwert der Geschwindigkeit nennen. Für ihn gilt nach (131) die Gleichung

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \sigma \sqrt{\frac{3}{2}} = \sigma \sqrt{1,5} = 1,225 \sigma$$

Dieser energetische Mittelwert der Geschwindigkeit ist nicht zu verwechseln mit dem arithmetischen Mittelwert der Geschwindigkeit der Gasmoleküle, der die durchschnittliche Geschwindigkeit derselben repräsentiert.

Dieser arithmetische Mittelwert ist definiert durch die Gleichung

$$\overline{c} = \frac{\int_0^{\infty} c \, dN_c}{N} \quad (133)$$

Durch Substitution von Gl (117) wird dies

$$\overline{c} = \frac{4}{\sqrt{\pi}\sigma^3} \int_0^{\infty} c^3 e^{-\frac{c^2}{\sigma^2}} dc$$

Verwenden wir hier wieder Gl (126) und setzen wir

$$u = c^2 = x^2, \quad v' dc = v' dx = c \cdot e^{-c^2} dc = v \cdot e^{-x^2} dx$$

und somit

$$v = \int v' dc = -\frac{1}{2} \int e^{-t} dt = -\frac{1}{2} e^{-c^2} = -\frac{1}{2} e^{-x^2},$$

so bekommen wir

$$\bar{c} = \frac{4\sigma}{\sqrt{\pi}} \left\{ \left[ -\frac{c^2}{2} e^{-c^2} \right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} c^2 e^{-c^2} dc \right\} = \frac{4\sigma}{\sqrt{\pi}} \left[ -\frac{1}{2} e^{-c^2} \right]_0^{\infty} = \\ = \frac{2\sigma}{\sqrt{\pi}} = 1,128 \sigma \quad (134)$$

Der arithmetische Mittelwert der Geschwindigkeit ist somit kleiner als der energetische Mittelwert, beide sind aber größer als die wahrscheinlichste Geschwindigkeit. In Fig. 44 ist die gegenseitige Lage des wahrscheinlichsten Geschwindigkeitswertes, des arithmetischen und energetischen Mittelwertes markiert.

### b) Strengere Ableitung der Gasgesetze aus der kinetischen Theorie<sup>1)</sup>

Eine vollkommen strenge Ableitung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes muß auf die Zusammenstöße der z. B. als vollkommen elastisch vorausgesetzten Gasmoleküle eingehen. Für unsere Zwecke würde dies jedoch zu weitgehend sein. Wir verweisen hier nur auf die sehr einfache Darlegung der Gesetze jedes beliebig schiefen Zusammenstoßes zweier vollkommen elastischer Kugeln durch J. C. Maxwell<sup>2)</sup>, sowie auf die äußerst scharfsinnige und geniale, aber sehr komplizierte Ableitung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes unter Berücksichtigung der Molekülzusammenstöße durch L. Boltzmann<sup>3)</sup>. Boltzmann leitet durch Betrachtung der Molekülzusammenstöße das Maxwell'sche Gesetz für zwei chemisch verschiedene miteinander gemischte einatomige Gase ab, die sich in einem geschlossenen Gefäß in einem stationären stabilen Zustand befinden sollen. Es ergibt sich hierbei nicht allein die Gültigkeit des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes, sondern auch die Gleichheit der mittleren kinetischen Energie der fortschreitenden Molekülbewegung beider Gase als notwendige Bedingung des stationären stabilen Zustandes. Nennen wir also  $m_1$  und  $m_2$  die Molekülmassen der beiden Gase,  $c_1^2$  und  $c_2^2$  ihre mittleren Geschwindigkeitsquadrate, so gilt im stabilen Zustand

$$\frac{m_1 c_1^2}{2} = \frac{m_2 c_2^2}{2} \quad (135)$$

<sup>1)</sup> Vgl. zu dem folgenden die klaren Ausführungen in A. Byk, Einführung in die kinetische Theorie der Gase Bd. I, S. 30–45.

<sup>2)</sup> J. C. Maxwell, Phil. Mag. (4), 19, 20 (1860), siehe auch A. Byk, I c. S. 32 f.

<sup>3)</sup> L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie Bd. I, S. 15 ff., Leipzig, J. A. Barth 1896, siehe auch A. Byk, I c. S. 36 ff. Die erste, aber nicht strenge Ableitung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes unter Berücksichtigung der Molekülzusammenstöße siehe bei J. C. Maxwell selbst, Phil. Mag. (4), 35, 185 (1868).

Da im stabilen Zustand Temperaturgleichheit beider Gase vorhanden sein muß, d. h. keine Wärmeenergie durch Leitung oder Strahlung von dem einen zum anderen übergeht, so erkennt man, daß die Gleichheit der mittleren kinetischen Energie der fortschreitenden Moleküllbewegung der beiden Gase eine notwendige Bedingung für ihre Temperaturgleichheit ist.

Denkt man sich zwei reine Gase durch eine wärmeleitende Wand geschieden, so kann man<sup>1)</sup> wiederum durch kinetische Betrachtungen zeigen, daß bei stabilem Zustand (Temperaturgleichheit der Gase) die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Moleküllbewegung beider Gase die gleiche ist, gleichgültig, unter welchem Drucke auch beide Gase stehen mögen. Stellt man sich an Stelle zweier chemisch verschiedener Gase zwei unter verschiedenem Druck stehende Massen eines und desselben Gases, die durch eine wärmeleitende Wand geschieden sind, vor, so erkennt man, daß die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Moleküllbewegung eines idealen einatomigen Gases von seinem Volumen (bzw. seinem Druck) unabhängig ist und einzig und allein eine Funktion seiner Temperatur ist.

Es läßt sich sodann aus den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie sowohl das Boyle-Mariottesche Gesetz als das Avogadro'sche Prinzip ableiten. Hat man nämlich 1 Mol eines einatomigen Gases bei zwei verschiedenen Volumina  $v_1$  und  $v_2$ , aber der gleichen Temperatur, so gilt für die beiden Drücke nach Gl. (123)

$$p_1 = \frac{Nm_1 \bar{c}_1^2}{3v_1}, \quad p_2 = \frac{Nm_2 \bar{c}_2^2}{3v_2},$$

oder

$$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \frac{\bar{c}_1^2}{\bar{c}_2^2}.$$

Da nun wegen Temperaturgleichheit nach dem eben Auseinandergesetzten  $\bar{c}_1^2 = \bar{c}_2^2$  sein muß, so ergibt sich der Wert 1 für den Quotienten, d. h. Konstanz des Produktes  $p v$  und somit das Boyle-Mariottesche Gesetz. — Hat man weiter je 1 Mol zweier verschiedener einatomiger Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, so gilt nach Gl. (123) wegen Gleichheit des Druckes

$$\frac{N_1 m_1 \bar{c}_1^2}{3v} = \frac{N_2 m_2 \bar{c}_2^2}{3v}$$

Da wegen Gleichheit der Temperatur die mittleren kinetischen Energien der Moleküle beider Gase gleich sind, folgt weiter

$$N_1 = N_2,$$

<sup>1)</sup> L. Boltzmann u. Bryan, Wien Ber. 103, 1125 (1894)

d. h. das Avogadro'sche Prinzip. In einem Mol der verschiedensten einatomigen Gase ist die gleiche Anzahl von einzelnen Molekülen enthalten, oder in gleichen Volumina der verschiedensten einatomigen Gase ist bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl einzelner Moleküle vorhanden.

Setzt man nun noch die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Molekülbewegung des idealen einatomigen Gases der absoluten Temperatur direkt proportional<sup>1)</sup>, also

$$\frac{m \overline{c^2}}{2} = k T, \quad (136)$$

so erhält man das Gay-Lussac'sche Gesetz (§ S 32) bzw. das allgemeine Gasgesetz. Unter Berücksichtigung von Gl (128 und 136) wird nämlich

$$p v = \frac{N m \overline{c^2} v}{3 r} = \frac{2}{3} N \frac{m \overline{c^2}}{2} = \frac{2}{3} N k T = R T, \quad (137)$$

wo die Konstante  $k$  gegeben ist durch die Gleichung

$$k = \frac{3}{2} \frac{R}{N} \quad (138)$$

Die Gl (138) gibt für alle einatomigen Gase den gleichen Wert von  $R$

**c) Begriff des Freiheitsgrades, Rotationen von Gasmolekülen, Schwingungen von Atomen in Gasmolekülen, Satz von der gleichmäßigen Verteilung der Wärmeenergie auf die einzelnen Freiheitsgrade eines Moleküls im stabilen Zustand**

Die im vorstehenden aus den kinetischen Grundvorstellungen abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten gelten nun nicht allein für die fortschreitende Molekülbewegung der idealen einatomigen Gase, bei denen eine andere Bewegungsart gar nicht vorkommt, sondern auch für die fortschreitende Molekülbewegung der idealen mehratomigen Gase. Insbesondere ist die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Molekülbewegung verschiedener gleichtemperierter idealer mehratomiger oder einatomiger Gase die gleiche und kann dementsprechend auch bei mehratomigen Gasen der absoluten Temperatur der Gase proportional gesetzt werden. Diese an und für sich einleuchtenden Sätze lassen sich aus Betrachtungen, die den vorausgehenden analog sind, streng beweisen. Sie basieren auf Be-

<sup>1)</sup> Aus Gl (136) sieht man, daß, wenn auch das Maxwell'sche Gesetz für alle Gastemperaturen in gleicher Form gilt, so doch der Wert von  $\overline{c^2} = \frac{2}{3} c^2$  Gl (131) proportional der absoluten Temperatur steigt.

betrachtungen der statistischen Mechanik, wie man diesen mit Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen operierenden, hauptsächlich von J Cl Maxwell, L Boltzmann und J W Gibbs geschaffenen Zweig der Physik nennt — Die Gleichheit der mittleren kinetischen Energie der fortschreitenden Molekülbewegung von gleichtemperierten idealen ein- und mehratomigen Gasen hängt auch aufs engste zusammen mit dem außerordentlich wichtigen Satz der gleichmäßigen Verteilung der Wärmeenergie auf die sog Freiheitsgrade eines Moleküls im stabilen Zustand. Wir werden auf diesen Satz bald zu sprechen kommen.

Zunächst betonen wir nochmals, daß ein einatomiges Gasmolekül nur geradlinig fortschreitende Molekülbewegung aufweist<sup>1)</sup> Die Lage eines einatomigen Gasmoleküls, wie eines Massenpunktes überhaupt, ist in jedem Moment durch die drei Lagekoordinaten in einem rechtwinkligen Koordinatensystem, sein jeweiliger Bewegungszustand durch die drei jeweiligen Geschwindigkeitskomponenten in demselben Koordinatensystem völlig gegeben. Man sagt von einem solchen Gasmolekül oder einem im Raume fortschreitenden Massenpunkt nach J Cl Maxwell, daß er eine dreifache Freiheit seiner Beweglichkeit besitzt oder daß ihm drei Freiheitsgrade zukommen. Man schreibt dann allgemein nicht nur einem einatomigen Gasmolekül oder einem Massenpunkt, sondern auch jedem beliebig komplizierten mechanischen System (z B einem mehratomigen Gasmolekül) so viele Freiheitsgrade zu, als die Anzahl der Variablen beträgt, durch die der Bewegungszustand des Systems völlig beschrieben wird.

Bei einem zweiatomigen Gasmolekül kommen nach unseren heutigen Anschauungen außer der fortschreitenden Molekülbewegung noch Rotationen des ganzen Moleküls und Schwingungen der Atome im Molekül vor. Bei einem zweiatomigen Molekül, wie z B dem Wasserstoff- oder Stickstoffmolekül, stellen wir uns zunächst die zwei Atome als starr miteinander verbundene Massenpunkte vor (L Boltzmann)<sup>2)</sup> Welche Kräfte diese starr unverrückbare Verbindung der beiden Atome bedingen, kann hier vorläufig dahingestellt bleiben.

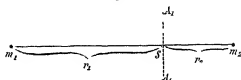
In Fig 47 seien  $m_1$  und  $m_2$  diese die Atome im Molekül darstellenden, im allgemeinen ungleichen Massenpunkte, deren Entfernungen vom Schwerpunkt  $S$  z B  $r_1$  und  $r_2$  seien. Bei solchen zweiatomigen

<sup>1)</sup> Wie früher schon erwähnt, brauchen bei den großen Geschwindigkeiten der fortschreitenden Molekülbewegungen die durch die Schwere der Moleküle bedingten Abweichungen von der geradlinigen Bahn für unsere Zwecke nicht berücksichtigt zu werden.

<sup>2)</sup> L Boltzmann, Wien Ber 53, 195 (1866), Vorlesungen über Gastheorie Bd II, S 129, Leipzig, J A Barth 1898.

Molekülen können nach L. Boltzmann Rotationen des ganzen starren Moleküls um zwei zueinander und der starren Verbindungslinie senkrechte Rotationsachsen angenommen werden, die beide durch den Schwerpunkt  $S$  gehen und von denen die eine durch  $A_1, I_1$  veranschaulicht ist, während die zweite als auf der Zeichenebene in  $S$  senkrecht stehend anzunehmen ist. Rotationen des Moleküls um die starre Verbindungslinie werden nicht angenommen. Die aus diesen Annahmen gezogenen Konsequenzen stehen, wie wir sehen werden, mit den Tatsachen in Übere-

Fig. 47



einstimmung. Die Lage eines solchen zweiatomigen starren Moleküls ist nun in jedem Moment völlig bestimmt, wenn seine drei Schwerpunktskoordinaten und die die Lage der starren Verbindungslinie der beiden Atome bestimmenden Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  (entsprechend Fig. 45) gegeben sind<sup>1)</sup>. Der Bewegungszustand eines solchen zweiatomigen Gasmoleküls ist völlig gegeben durch die drei Geschwindigkeitskomponenten seines Schwerpunktes und die zwei Winkelgeschwindigkeiten  $\frac{d\vartheta}{dt}$  und  $\frac{d\varphi}{dt}$ .

Einem derartigen Molekül kommen demnach fünf Freiheitsgrade zu.

Unter bestimmten Bedingungen kommen jedoch auch merkliche Schwingungen der beiden Atome des Moleküls längs der Verbindungslinie zustande kommen. Es treten dann neue Beweglichkeiten und somit auch neue Freiheitsgrade auf. Um uns über die Schwingungsbewegungen der Atome im Gasmolekül zunächst theoretisch zu orientieren, betrachten wir einmal einen einzelnen Massenpunkt, der an eine Ruhelage mit einer Kraft geknüpft ist, die der jeweiligen Entfernung aus dieser Ruhelage direkt proportional ist und stets gegen die Ruhelage gerichtet ist. Dieser Massenpunkt kann dann, wie wir S. 195 sahen, geradlinige harmonische Schwingungen um seine Ruhelage ausführen, wenn er zunächst aus seiner Ruhelage gezogen und dann sich selbst überlassen wird. Die Periode seiner ihm eigentümlichen Schwingung folgt aus den Gl. (91 und 92) zu.

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{k}} = 2\pi \sqrt{\frac{m}{p_1}}, \quad (139)$$

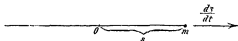
wo  $m$  die Masse des Punktes und  $p_1$  die auf  $m$  in der Entfernung  $-1$

<sup>1)</sup> Da Rotationen des Moleküls um die Atomverbindungslinie nicht auftreten sollen, ist ein weiteres Bestimmungsstück nicht mehr nötig.



wirkende positive Kraft ist. Wie man sieht, ist die dem Massenpunkt eigentümliche Eigenschwingungsdauer durch die Masse  $m$  des Punktes und durch die Festigkeit seiner Bindung  $p_1$  bestimmt<sup>1)</sup>. Setzen wir voraus, daß der Massenpunkt nur langs einer einzigen bestimmten Linie im Raum schwingen kann, so ist sein Bewegungszustand in jedem Moment

Fig 48

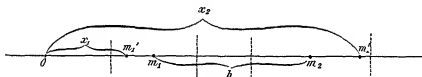


vollig bestimmt, wenn seine Entfernung  $s$  aus der Ruhelage und seine Geschwindigkeit  $\frac{dy}{dt}$  gegeben sind (Fig 48). Der langs einer im Raum fixierten Geraden schwingende Massenpunkt hat demnach zwei Freiheitsgrade.

Wenn wir statt eines einzigen Massenpunktes nunmehr zwei Massenpunkte betrachten, die langs einer fixierten Geraden gegeneinander schwingen, so läßt sich leicht berechnen, welche gemeinschaftliche Eigenschwingungsdauer ihnen bei bestimmter angenommener Kraftwirkung zukommt und welches die Zahl der Freiheitsgrade einer solchen Bewegung ist.

Wir denken uns zwei Massenpunkte  $m_1$  und  $m_2$  durch eine Kraft aneinander gekettet, welche in der Ruhelage beider Massenpunkte (nor-

Fig 49



male Entfernung beider gleich  $b$ ) Null ist, bei wachsender Entfernung proportional der Entfernungs Zunahme ihrer Vergrößerung und bei abnehmender Entfernung proportional der Entfernungs Abnahme ihrer Verkleinerung widersteht.

Die zwei Massenpunkte sollen in einem gegebenen Moment die in Fig 49 gezeichnete Lage  $m_1'$  und  $m_2'$  mit den Abszissen  $x_1$  und  $x_2$  haben. Ihre normale Lage sei durch  $m_1$  und  $m_2$ , ihre normale Entfernung sei

<sup>1)</sup> Wir setzen im obigen voraus, daß der Punkt  $m$  reibungslos und daher ungedämpft schwingt. — Wie man aus Gl. (189) sieht, ist  $T$  nicht von der Größe der Amplitude abhängig. Dies ist auch klar, da mit wachsender Amplitude auch die treibende Kraft der Schwingung wächst.

durch die Stücke  $b$  gegeben. Die Massen sind einmalig  $\pm B$  durch Vergrößerung ihrer Entfernung und Aufheben der einmalig einwirkenden äußeren Kraft in Schwingung versetzt worden und schwingen nun reibungslos um ihre Ruhelagen mit der ihnen eigentümlichen Eigenschwingungsdauer herum<sup>1)</sup>. Infolge unseres angenommenen Kraftgesetzes müssen in jedem Moment die Gleichungen gelten

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = D (x_2 - x_1 - b) \text{ und } m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -D (x_2 - x_1 - b),$$

wo die Kraft auf die Massen  $m_1$  und  $m_2$  entgegengesetzte Richtung hat. Durch Addition und Integration beider Gleichungen nach  $t$  folgt

$$m_1 \frac{dx_1}{dt} + m_2 \frac{dx_2}{dt} = 0,$$

wenn man die Integrationskonstante gleich Null setzt. Durch nochmalige Integration folgt

$$m_1 x_1 + m_2 x_2 = C$$

Da die Schwerpunktabszisse  $\xi$  des Systems durch  $\frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$  gegeben ist, besagt die hingeschriebene Gleichung die Unbeweglichkeit des Schwerpunktes. Aus der letzten Gleichung ergibt sich

$$x_2 = \frac{C - m_1 x_1}{m_2}$$

und durch Einsetzen in die Bewegungsgleichung

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = \frac{D}{m_2} [C - (m_1 + m_2) x_1 - m_2 b]$$

Setzen wir

$$C - (m_1 + m_2) x_1 - m_2 b = y,$$

so wird durch zweimalige Differentiation

$$- (m_1 + m_2) \frac{d^2 x_1}{dt^2} = \frac{d^2 y}{dt^2}$$

Setzt man den hieraus folgenden Wert für  $\frac{d^2 x_1}{dt^2}$  in die Bewegungsgleichung ein, so wird

$$- \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{D}{m_2} y, \text{ bzw. } \frac{d^2 y}{dt^2} = - \frac{D (m_1 + m_2)}{m_1 m_2} y$$

Setzen wir weiter

$$\frac{D (m_1 + m_2)}{m_1 m_2} = a^2,$$

<sup>1)</sup> Die äußersten Lagen der schwingenden Punkte sind in Fig. 49 durch gestrichelte Linien angedeutet.

so wird die Bewegungsgleichung zu

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -a^2 y$$

Eine Lösung dieser für eine Schwingung charakteristischen Differentialgleichung ist bekanntlich

$$y = A \sin at = A \sin \frac{2\pi}{T} t,$$

wie man leicht durch zweite Differentiation von  $y$  nach  $t$  sieht. Aus der Definitionsgleichung von  $y$  folgt dann

$$r_1 = \frac{C}{m_1 + m_2} - \frac{m_2 b}{m_1 + m_2} - \frac{A \sin at}{m_1 + m_2} = \xi - \frac{m_2 b}{m_1 + m_2} - \frac{m_2 A \sin at}{m_2(m_1 + m_2)}$$

und

$$r_2 = \frac{C}{m_1 + m_2} - \frac{m_1 b}{m_1 + m_2} + \frac{m_1 A \sin at}{m_2(m_1 + m_2)} = \zeta - \frac{m_1 b}{m_1 + m_2} - \frac{m_1 A \sin at}{m_2(m_1 + m_2)}$$

Aus den beiden Gleichungen für  $r_1$  und  $r_2$  kann man alle Details der Schwingungen ablesen. Die für beide Atommassen gleiche Schwingungsdauer ergibt sich zu

$$T = \frac{2\pi}{a} = 2\pi \sqrt{\frac{m_1 m_2}{D(m_1 + m_2)}}, \quad (140)$$

welche für Gleichheit der beiden Atommassen übergeht in<sup>1)</sup>

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{2D}} \quad (141)$$

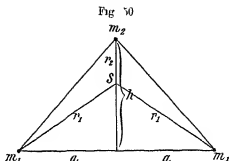
Der Bewegungszustand des geschilderten Systems ist völlig definiert, wenn die momentane Entfernung beider Massenpunkte und die Geschwindigkeit eines derselben gegeben ist. Dem schwingenden System kommen demnach zwei Freiheitsgrade zu, wobei Voraussetzung ist, daß die Gerade, langs derer die Schwingung vollführt wird, im Raume fixiert ist. Ein zweiatomiges Gasmolekül mit Rotationen und Schwingungen der Atome langs ihrer Verbindungslinie hat also insgesamt sieben Freiheitsgrade (drei für die Schwerpunktsbewegung, zwei für die Rotation und zwei für die Schwingung).

Bei einem dreiatomigen Gasmolekül können wir uns zunächst die drei Atome als drei starr miteinander verbundene Massenpunkte vorstellen, die in den Ecken eines ebenen Dreieckes angeordnet sind und die nach den Annahmen L. Boltzmanns um drei zueinander

<sup>1)</sup> Wie man sieht, ist  $D$  die Kraft, welche auf die Atome bei der Entfernungszunahme 1 wirkt. Setzt man bei obigen Betrachtungen  $b = 0$ , so hat man den Fall zweier schwingender Massenpunkte die ober ihre Ruhelage (Berührung beider Punkte) unter gegenseitiger Durchdringung hin- und herschwingen (s. vorher).

senkrechte Achsen rotieren können. In Fig. 50 ist z. B. ein diatomiges Gasmolekül ( $\text{H}_2\text{O}$ ) veranschaulicht, in dem zwei Atome gleich sein sollen<sup>1)</sup>.

Das Dreieck ist dann ein gleichschenkeliges, der Schwerpunkt ist  $S$ , das Molekül kann dann um die Höhe  $h$  sowie um zwei in  $S$  zu  $h$  senkrechte Achsen rotieren. Die Lage eines solchen diatomigen Gasmoleküls ist in jedem Moment durch seine drei Schwerpunktskoordinaten sowie durch die Winkel  $\vartheta$ ,  $\varphi$  und  $\psi$  gegeben. Errichten wir nämlich im Punkte  $S$  ein rechtwinkliges Koordinatensystem, so ist die Lage einer ersten



Rotationsachse durch  $\vartheta$  und  $\varphi$  gegeben und somit auch die Lage der zu dieser ersten Rotationsachse senkrechten Ebene, in der die zweite und dritte Rotationsachse, die aufeinander senkrecht stehen, liegen. Es braucht dann nur noch ein Winkel  $\psi$  z. B. zwischen der jeweiligen Lage der zweiten Rotationsachse und der Projektion einer der Koordinatenachsen auf die Ebene der zweiten und dritten Rotationsachse gegeben zu sein, um die Lage des Gasmoleküls zu definieren. Sein Bewegungszustand ist dann durch die drei Geschwindigkeitskomponenten seines Schwerpunktes und durch die drei Winkelgeschwindigkeiten  $\frac{d\vartheta}{dt}$ ,  $\frac{d\varphi}{dt}$

und  $\frac{d\psi}{dt}$  gegeben. Dem geschilderten diatomigen Gasmolekül kommen sechs Freiheitsgrade zu.

Bei einem diatomigen Gasmolekül können nun unter gewissen Bedingungen auch die einzelnen Atome längs ihrer Verbindungslinien merklich zu schwingen beginnen, wodurch neue Freiheitsgrade hinzukommen. Wir können uns nach N. Bjerrum<sup>2)</sup> in annähernder Weise vorstellen, daß die drei im allgemeinen ungleichen Atome  $A, B, C$  längs ihrer Verbindungslinien (den Seiten des Dreiecks von Fig. 50) gegeneinander schwingen. Es schwingen also  $A$  und  $B$ ,  $A$  und  $C$  und  $B$  und  $C$  gegeneinander. Jeder dieser Schwingungen kommt eine Eigenschwingungs-

<sup>1)</sup> Vgl. O. Sackur, Ann. d. Phys. (4), 40, 93 (1913).

<sup>2)</sup> N. Bjerrum, ZS. f. Elektrochem. 17, 732 (1911).

zahl und zwei Freiheitsgrade zu, allen drei im Molekül vorkommenden Schwingungen somit sechs Freiheitsgrade. Diese Annahmen sind nun angenähert, weil die drei Schwingungen der Atome voneinander nicht unabhängig sind, sondern sich durch Koppelung gegenseitig beeinflussen.

Bei vier- und mehratomigen Gasmolekülen sind außer der Schwerpunktsbewegung und den Rotationen um drei zueinander senkrechte Achsen noch eine steigende Zahl von Atomschwingungen im Molekül anzunehmen. Da wegen der komplizierenden Koppelung dieser Atomschwingungen noch keine exakte Theorie für diese Atombewegungen in Gasmolekülen vorliegt, gehen wir nicht auf die Zahl der Freiheitsgrade eines solchen mehratomigen Gasmoleküls ein.<sup>1)</sup>

Nachdem wir uns so den Begriff des Freiheitsgrades klargemacht haben, können wir auf den bereits erwähnten einleuchtenden, aber schwierig abzuleitenden, von J. C. I. Maxwell<sup>2)</sup> und L. Boltzmann<sup>3)</sup> aufgestellten Satz der statistischen Mechanik hinweisen, daß jedem Freiheitsgrad eines mit beliebig vielen Beweglichkeiten ausgestatteten mechanischen Systems im Zustande des Gleichgewichts infolge der zahlreichen Zusammenstöße mit gleichartigen anderen Systemen die gleiche Energiemenge zukommt.<sup>4)</sup> Wir werden uns diesen wichtigen Satz der statistischen Mechanik an der klassischen Theorie der spezifischen Wärme von Gasen klarmachen.

#### d) Theorie der spezifischen Wärme von Gasen

Die aus der klassischen kinetischen Gastheorie folgenden Anschauungen

Bei einatomigen Gasen läßt sich die Molekulärwärme leicht aus den Anschauungen der klassischen kinetischen Gastheorie ermitteln. Da ein atomiges Gas nur fortschreitende Molekülbewegung anweist,

<sup>1)</sup> N. Bjerrum, *ZS f. Elektrochem.* 17 732 (1911).

<sup>2)</sup> J. C. I. Maxwell, *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases*, Phil. Mag. 19, 19—82, 20, 21—37, 1860. *Scientific Papers*, Vol. I, 377—409, Cambridge University Press 1890, Phil. Mag. 35, 185, 1863, *On Boltzmann's Theorem of the average distribution of energy in a system of material points*, Cambridge, Phil. Trans. 12, 1879, *Scientific Papers*, Vol. II, 713—741.

<sup>3)</sup> L. Boltzmann, *Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kräfte zwischen bewegten materiellen Punkten*, Wien. Ber. 58, 517—560, 1868, Ludwig Boltzmanns *Wissenschaftl. Abhandlg.* Bd. I 49—97, Leipzig, J. A. Barth 1909. Siehe auch L. Boltzmann, *Vorlesungen über Gastheorie* Bd. II, 3 u. 4 Abschnitt, Leipzig, J. A. Barth 1898.

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu J. H. Jeans, *La Théorie Cinétique de la Chaleur Spécifique d'après Maxwell et Boltzmann in La Théorie du Rayonnement et les Quanta*, Rapports et Discussions publiés par MM. P. Langevin et M. d. Broglie, Paris, Gauthier Villars 1912.

sein Wärmeenergiegehalt also nur in der kinetischen Energie dieser Bewegung besteht, so ist klar, daß für 1 Mol des Gases die Gleichung gelten muß

$$W = N \frac{1}{2} m \bar{c}^2$$

Führen wir hierin Gl (123) für den Gasdruck ein, so bekommen wir

$$W = \frac{3}{2} p v = \frac{3}{2} R T \quad (142)$$

Die Molekularwärme des einatomigen Gases bei konstantem Volumen ergibt sich hieraus nach Gl (83) zu

$$C_v = \frac{dW}{dT} = \frac{3}{2} R = 2,978 \text{ cal} \quad (143)$$

Diese Molekularwärme muß den einatomigen Gasen nach der klassischen kinetischen Gastheorie unabhängig von der Temperatur zukommen. In der Tat zeigt Tab 17, daß dem einatomigen Gase Argon durch ein Temperaturbereich von 2000° dieser Wert konstant zukommt (M. Pier). Derselbe in Kolonne 2 von Tab 17 verzeichnete theoretische Wert 2,978 kommt auch innerhalb der Fehlergrenze dem einatomigen Jod (N. Bjeium) zu.

Für die Molekularwärme von einatomigen Gasen bei konstantem Druck  $C_p$  fordert die klassische Theorie, wie man durch Kombination von Gl (143) und 17 sieht, den Wert

$$C_p = C_v + R = 2,978 + 1,985 = 4,963 \text{ cal.} \quad (144)$$

Wir finden diesen Wert, wie Tab 9 zeigt, innerhalb der Fehlergrenzen bei dem einatomigen Helium (Scheel und Heuse) bestätigt. Das Verhältnis  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  muß bei einatomigen Gasen den Wert haben

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{4,963}{2,978} = 1,666. \quad (145)$$

Auch diese Forderung ist durch die Experimente in ausgezeichnete Weise bestätigt. Kundt und Warburg fanden, wie Tab 18 zeigt, bei dem einatomigen Quecksilberdampf, Wenz und Robitzsch bei den einatomigen Kalium- und Natriumdämpfen, Niemeyer beim Argon, Behn und Geiger beim Helium innerhalb der Fehlergrenzen diesen Wert von  $\gamma$ .

Bei einatomigen Gasen, deren Moleküle, wie wir sahen, die Freiheitsgrade aufweisen, ist die gleichmäßige Verteilung der kinetischen Energie der fortschreitenden Molekülbewegung auf die drei Freiheitsgrade (die drei Geschwindigkeitskomponenten) im Wärmegleichgewicht infolge der zahlreichen Molekülzusammenstöße ohne weiteres klar. Es wäre durchaus bei der Isotropie des Gases nicht einzusehen, was eine Komponente von der anderen voraus haben sollte. Die auf einen Frei-

heitsgrad entfallende kinetische Energie (Wärmeenergie) läßt sich somit aus den obigen Daten leicht ermitteln. Sie beträgt nach (Gl 142) pro Mol und Freiheitsgrad einfach  $\frac{RT}{2}$  cal, pro Molekül und Freiheitsgrad  $\frac{RT}{2N}$  cal. Bezüglich der Molekularwärme läßt sich dann aussagen, daß entsprechend Gl (143) bei Erwärmung um ein Grad das Mol des einatomigen Gases pro Freiheitsgrad  $\frac{R}{2}$  cal, bzw. das einzelne einatomige Gasmolekül durchschnittlich  $\frac{R}{2N}$  cal aufnimmt, wo  $N$  die Gesamtzahl der Moleküle im Mol ist. Entsprechend dem Satz von der gleichmäßigen Verteilung der Wärmeenergie auf die einzelnen Freiheitsgrade werden wir dann allgemein sagen können, daß bei ein- und mehratomigen Gasen die Molekularwärme pro Freiheitsgrad  $\frac{R}{2}$  gleich ca 1 cal beträgt.

Bei zweiatomigen Gasen und bei solchen Molekülen, welche starre sind, also keine Schwingungen der Atome gegeneinander aufweisen, infolge der fünf Freiheitsgrade (drei für fortschreitende Bewegung, zwei für Rotation) eine Molekularwärme  $C_v$  von  $5 \frac{R}{2} = 4,963$  cal zu erwarten sein. In der Tat trifft ein solcher Wert, wie Tab 17 zeigt, für die zweiatomigen stabilen Gase, z. B.  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $HCl$  und  $CO$  auch noch, wenn auch weniger gut, so doch annähernd für  $H_2$  in der Nähe der Zimmertemperatur zu. Man hat sich in diesen stabilen Gasen die Atome also starr miteinander verbunden zu denken. Für  $C_p$  findet sich der Wert von  $4,963 + 1,985 = 6,948$  cal bei den genannten Gasen in der Nähe der Zimmertemperatur angenähert in Tab 10 vor, während der Wert von  $\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{6,948}{4,963} = 1,400$  nach Tab 18 bei  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HJ$  experimentell in der Nähe der Zimmertemperatur bestätigt wird. Ein Blick auf Tab 18 lehrt auch, daß noch eine andere Forderung der klassischen Theorie erfüllt ist. Aus dem Ausdruck für

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}$$

ersieht man, daß die Größe  $\kappa$  um so kleiner sein muß, je größer  $C_v$  ist. Die Molekularwärme eines Gases wird aber mit steigender Atomzahl wegen Zunahme der Freiheitsgrade immer größer, daher muß  $\kappa$  mit steigender Atomzahl immer kleiner werden. Es darf jedenfalls, wenn die Theorie richtig ist, kein Gas geben, das ein größeres  $\kappa$  als die einatomigen Gase (nämlich  $\kappa = 1,666$ ) aufweist. In der Tat zeigt Tab 18, daß ein größerer Wert von  $\kappa$  als 1,666 bei keinem Gase vorkommt.

Betrachtet man Tab 17 etwas näher, so sieht man, daß bei den zweiatomigen Gasen mit bei Zimmertemperatur statien Molekülen ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $CO$ ) die Molekularwärme  $C_v$  und natürlich auch  $C_p$  mit der Temperatur allmählich ansteigen und bei  $2000^\circ C$  schon Werte  $C_v$  von über 6,00 cal erreicht werden. Man wird leicht dazu geneigt sein, dieses Verhalten dadurch zu erklären, daß der Zusammenhalt der Atome im Moleküle mit steigender Temperatur ein geringerer wird und daß die Atome im Molekül gegeneinander zu schwingen beginnen. Dies bedeutet aber nach der klassischen Theorie das Auftreten von zwei neuen Freiheitsgraden. Auch jeder Freiheitsgrad der Schwingung muß zur Molekularwärme  $\frac{R}{2}$  cal beitragen, und zwar entfällt in dem von uns betrachteten Falle, der Schwingung der Atome längs ihrer Verbindungs-  
linie, pro 1 Mol und Grad ein Zuwachs von  $\frac{R}{2}$  cal auf die potentielle Schwingungsenergie und ebensoviel auf die kinetische Schwingungsenergie.

Die notwendige Gleichheit der mittleren potentiellen und kinetischen Schwingungsenergie für einen geradlinig und sinusförmig schwingenden Massenpunkt  $m$  läßt sich leicht zeigen. Seine mittlere kinetische Energie  $\overline{E_k}$  ist gegeben durch

$$\overline{E_k} = \frac{m}{2} \frac{\int_0^T v^2 dt}{T},$$

wo  $T$  die Schwingungsdauer des Massenpunktes ist. Setzen wir hier den für  $v$  gültigen Wert aus Gl 90 ein, so bekommen wir <sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} \overline{E_k} &= \frac{m}{2T} \int_0^T \left( \frac{2\pi a}{T} \cos 2\pi \frac{t}{T} \right)^2 dt = \frac{2\pi^2 a^2 m}{T^3} \int_0^T \cos^2 \frac{2\pi t}{T} dt = \\ &= \frac{\pi a^2 m}{T^2} \left[ \frac{1}{2} \sin \frac{2\pi t}{T} \cos \frac{2\pi t}{T} + \frac{\pi t}{T} \right]_0^T = \frac{\pi^2 a^2 m}{T^2} \end{aligned}$$

Die kinetische Energie  $E_k$  des Massenpunktes beim Durchgang durch seine Ruhelage, wo nur kinetische Energie vorhanden ist, ist gegeben durch den Ausdruck

$$E_k = \frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{1}{2} m \left( \frac{2\pi a}{T} \cos \frac{2\pi \cdot 0}{T} \right)^2 = \frac{2\pi^2 a^2 m}{T^2}$$

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Kiepert Stegemann, Grundriß d. Diff- u. Integralrechnung, 7. Aufl. S. 99, Hannover, Helwing'sche Verlagsbuchhandlung 1900.



Daher ist  $\overline{E_t} = \frac{1}{2} E_0$ . Nach dem Satz der Erhaltung der Energie muß in jedem Moment der ungedämpften Schwingung gelten

$$E_k + E_p = E_0,$$

wo  $E_p$  die momentane potentielle Energie ist. Auch die Summe der zeitlichen Mittelwerte  $\overline{E_k}$  und  $\overline{E_p}$  muß nach dem Satz von der Erhaltung der Energie gleich  $E_0$  sein. Es gilt daher

$$\overline{E_k} + \overline{E_p} = E_0 \quad \text{oder} \quad \overline{E_p} = \frac{1}{2} E_0 = \overline{E_t}.$$

Der zeitliche Mittelwert der kinetischen und potentiellen Energie der ungedämpften geradlinigen, sinusförmigen Schwingung eines Massenpunktes ist der gleiche. — Das Analoge gilt natürlich für die ungedämpfte, geradlinige, harmonische Schwingung zweier miteinander verbundener Massenpunkte, wie sie durch Fig. 49 veranschaulicht ist. Auch hier ist die kinetische und potentielle Schwingungsenergie im Mittel die gleiche.

Wir können daher mit Recht erwarten, daß ein zweiatomiges Gasmolekül mit derartigen Schwingungen der Atome zwei Freiheitsgrade der potentiellen und kinetischen Schwingungsenergie aufweist, die im Warmegleichgewicht gleichmäßig am Wärmegehalt des Gases teilhaben. Wir können auf Grund der entwickelten Anschauungen also ein Überschreiten des Wertes 4,963 der Molekularwärme  $C_v$  von  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $HCl$  mit steigender Temperatur durch Auftreten von Atomschwingungen deuten, jedoch müssen wir erwarten, daß entsprechend den beiden neu auftretenden Freiheitsgraden der Schwingung die Molekularwärme  $C_v$  sprunghaft um  $R$  cal ansteigt, wie überhaupt niemals eine andere Änderung der Molekularwärme  $C_v$  als eine sprunghaft um  $\frac{R}{2}$  cal oder ein ganzzahliges Vielfaches von  $\frac{R}{2}$  cal nach der klassischen Theorie zu erwarten ist<sup>1)</sup>. Ein allmähliches Auftreten eines Freiheitsgrades ist nach der klassischen kinetischen Gastheorie nicht möglich. Wenn die zwei Atome des Moleküls sich eben lockern, so daß eine neue Beweglichkeit geschaffen ist, so sind damit nach der statistischen Mechanik sogleich zwei neue Freiheitsgrade der Schwingung geschaffen, die sofort mit  $2 \frac{R}{2}$  cal bedacht werden müssen. Da nun, wie Tab. 17 zeigt, die Molekularwärme der genannten

<sup>1)</sup> Wie man sieht, muß nach der klassischen kinetischen Theorie die Größe  $C_v$  stets ein ganzzahliges Vielfaches von  $\frac{R}{2}$  cal sein.

zweiatomigen Gase allmählich ansteigt, so ist die klassische Theorie entsprechend umzubauen (s w u)

Andere zweiatomige Gase, die auch schon bei Zimmertemperatur nicht sehr stabil sind, wie  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Bi}_2$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{ClJ}$ ,  $\text{BiJ}$ , zeigen schon bei Zimmertemperatur eine Molekularwärme von ca  $6 \cdot \frac{R}{2} = 5,95 \text{ cal}$  und einen  $\gamma$ -Wert von ca 1,333. Ueber eine kinetische Deutung dieses Betrages der Molekularwärme bei den genannten im Dissoziationszustand befindlichen Gasen sei auf eine Arbeit F. Krügers<sup>1)</sup> verwiesen.

Bei drei- und mehratomigen Gasen hat man, wenn die Moleküle starri sind, infolge der sechs Freiheitsgrade (drei für Translationsenergie, drei für Rotationsenergie) eine Molekularwärme  $C_v$  von  $6 \cdot \frac{R}{2} = 5,955 \text{ cal}$  und einen  $\gamma$ -Wert von  $\frac{5,955 + 1,985}{5,955} = \frac{7,940}{5,955} = 1,333$  zu erwarten. Wasserdampf zeigt bei Zimmertemperatur nach Tab 17 den erwarteten  $C_v$ -Wert.  $\text{H}_2\text{S}$  nach Tab 18 den erwarteten  $\gamma$ -Wert. Sind die Moleküle der drei- und mehratomigen Gase nicht starri, so werden Schwingungen der Atome auftreten und die Molekularwärme  $C_v$  beträchtlich über den Wert 5,955 cal auch schon bei Zimmertemperatur steigen, wie dies für  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und namentlich den kompliziert gebauten Ätherdampf Tab 17 zeigt. Entsprechend sinkt dann natürlich  $\gamma$  beträchtlich unter den Wert 1,333 (Tab 18). Das allmähliche Ansteigen der Molekularwärmen mit der Temperatur erklärt die klassische kinetische Gastheorie natürlich auch bei den mehratomigen Gasen nicht.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß die klassische kinetische Gastheorie zwar in den Grundzügen die experimentellen Tatsachen wiedergibt, daß sie jedoch in erster Linie das allmähliche Anwachsen der Molekularwärmen nicht zu deuten vermag. Diese Deutung gelingt durch Heranziehung einer jüngeren, auf vielen Gebieten bereits bewährten Theorie, nämlich der Quantentheorie.

## Die aus der Quantentheorie folgenden Anschauungen

### Schwingungen

Die von M. Planck<sup>2)</sup> (1900) aufgestellte Quantentheorie, deren experimentelle Grundlagen wir allmählich kennen lernen werden<sup>3)</sup>, wird uns noch mehrfach beschäftigen. Jetzt wollen wir nur auf eine Seite

<sup>1)</sup> F. Krüger, Gött. Nachr. 1908, 1—19.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung 2. Aufl., S. 110 ff. Leipzig, J. A. Barth 1913.

<sup>3)</sup> Siehe insbesondere das Kapitel über den festen Aggregatzustand und über Wärmestrahlung.

derselben, nämlich auf ihre Anwendung auf die Schwingungen und Rotationen der Atome bzw der Moleküle eingehen. Diese Seite der Theorie ist namentlich von A. Einstein<sup>1)</sup> sowie von W. Neinst<sup>2)</sup> ausgebaut worden.

Für den vorliegenden Zweck müssen wir zunächst das Maxwell'sche Verteilungsgesetz nicht für die Geschwindigkeiten, wie in Gl. (117), sondern für die kinetischen Energien der Gasmoleküle aussprechen. Um die mathematische Durchführung der Betrachtungen möglichst einfach zu gestalten, beschränken wir uns vorläufig auf eine Ebene ( $r, \vartheta$ ) der  $u, v$ -Ebene in Fig. 42), indem wir erst später die Verhältnisse im Raume berücksichtigen werden. Wir fragen nun, wie groß die Zahl der Moleküle eines im stabilen Wärme Gleichgewicht befindlichen einatomigen idealen Gases ist, deren kinetische Energie der fortschreitenden Molekularbewegung bezüglich der  $u, v$ -Ebene zwischen  $E$  und  $E + dE$  liegt.

Wir wissen aus den Gl. (107) und (114), daß die Zahl der Moleküle mit Geschwindigkeitskomponenten zwischen  $u$  und  $u + du$  bzw.  $v$  und  $v + dv$  gegeben ist durch den Ausdruck

$$dN_{u,v} = N \frac{1}{\sigma^2 \pi} e^{-\frac{(u^2 + v^2)}{\sigma^2}} du dv \quad (146)$$

Führen wir statt  $u$  und  $v$  ebene Polarkoordinaten ein<sup>1)</sup>, so bekommen wir wegen Gültigkeit von

$$u^2 + v^2 = r^2 \quad \text{und} \quad du dv = r dr d\vartheta$$

statt Gl. (146)

$$dN_{r,\vartheta} = N \frac{1}{\sigma^2 \pi} e^{-\frac{r^2}{\sigma^2}} r dr d\vartheta$$

Die Gesamtzahl der Gasmoleküle mit einer Geschwindigkeit  $r$  bis  $r + dr$  in der  $u, v$ -Ebene, ohne Rücksicht auf ihre Orientierung in der  $u, v$ -Ebene, ergibt sich dann durch Integration betreffs  $\vartheta$  von 0 bis  $2\pi$  zu

$$dN_r = \int_0^{2\pi} dN_{r,\vartheta} = \int_0^{2\pi} N \frac{1}{\sigma^2 \pi} e^{-\frac{r^2}{\sigma^2}} r dr d\vartheta = N \frac{2}{\sigma^2} e^{-\frac{r^2}{\sigma^2}} r dr \quad (147)$$

Wenn wir hier an Stelle von  $r$  und  $\sigma$  kinetische Energien der Moleküle

<sup>1)</sup> A. Einstein, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezif. Wärme Ann. d. Phys. (3) 23 180—190 (1907)

<sup>2)</sup> W. Neinst, Theorie der spezifischen Wärme und Anwendung der Lehre von den Energiequanten, Zs. f. Elektrochem. 17 265—275 (1911) W. Neinst u. F. A. Lindemann, Spez. Wärme u. Quantentheorie, Zs. f. Elektrochem. 17, 817 (1911)

<sup>3)</sup> Siehe z. B. K. L. Hineck, Physikalische Chemie der Gasreaktionen, Leipzig, S. Huzel 1913

in bezug auf die  $u, v$ -Ebene einführen wollen, so haben wir zu bedenken, daß die kinetische Energie eines Moleküls der Masse  $m$  und der Geschwindigkeit  $v$  gegeben ist durch

$$E = \frac{m}{2} v^2, \quad (148)$$

während die mittlere Geschwindigkeit  $E_0$  der Gasmoleküle in der  $u, v$ -Ebene gegeben ist durch

$$E_0 = \frac{m}{2} \sigma^2$$

Die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle im Raume (3 Freiheitsgrade) ist nämlich durch

$$\bar{E} = \frac{m}{2} \bar{v}^2$$

gegeben, wobei das mittlere Geschwindigkeitsquadrat nach Gl (131) weiter ist

$$\bar{v}^2 = \frac{3 \alpha^2}{2}$$

Somit erhalten wir für die mittlere Energie der Gasmoleküle in der  $u, v$ -Ebene (2 Freiheitsgrade) den Betrag

$$E_0 = \frac{2}{3} \bar{E} = \frac{2}{3} \frac{3 m \sigma^2}{4} = \frac{m \sigma^2}{2}$$

Setzen wir diese Werte der kinetischen Energien in (147) ein, so bekommen wir

$$dN_F = N \frac{2}{\sigma^2 m} e^{-\frac{E}{E_0}} dE, \quad (149)$$

da, wie man durch Differentiation von Gl (148) sieht, gilt

$$dE = m v dv$$

Für  $\frac{2}{\sigma^2 m}$  können wir noch  $\frac{1}{E_0}$  schreiben, so daß wir endlich erhalten

$$dN_F = \frac{N}{E_0} e^{-\frac{E}{E_0}} dE \quad (150)$$

Die Gl (150) sagt aus, wieviel Moleküle unter  $N$ -Molekülen eines Gasmoles eine kinetische Energie zwischen  $E$  und  $E + dE$  bezüglich der  $u, v$ -Ebene haben. Sie spricht für die  $u, v$ -Ebene das Maxwell'sche Verteilungsgesetz bezüglich der Energie aus. Die Gl (150) gibt eine funktionelle Beziehung zwischen den beiden Variablen  $E$  und  $N_F$  an. Die Bedeutung dieser beiden Variablen ist folgende. Wir stellen uns die nach Trillionen zählenden Moleküle des Gasmoles für einen gegebenen momentanen Zustand nummeriert vor. Wir geben dabei dem

Molekül mit der momentanen<sup>1)</sup> Energie 0 die Ordnungszahl 0, dem mit der nächsthöheren Energie die Zahl 1 usw., d. h. wir denken uns die verschiedenen Moleküle nach ihrem steigenden Energiegehalt geordnet und mit steigenden Ordnungszahlen ( $N_f$ ) versehen. Die Größe  $E$  bedeutet dann den Grenzwert, dem sich der Quotient aus der Energie von  $\Delta N_f$ -Molekülen und der Zahl der Moleküle  $\Delta N_f$  an einer bestimmten Stelle  $N_f$  (d. i. in der Nahe der Ordnungszahl  $N_f$ ) um so mehr nähert, je kleiner  $\Delta N_f$  genommen wird.  $E$  ist also die durchschnittliche Energiewert eines Moleküls oder Atoms an der Stelle  $N_f$ . Hierbei hat man sich aber stets bewußt zu bleiben, daß hier zwei infolge der endlichen Zahl von Gasmolekülen diskontinuierlich veränderliche Größen, wie  $N_f$  und  $E$ , allerdings mit großer Annäherung, als kontinuierlich veränderlich dargestellt werden (vgl. S. 210). Denken wir uns die Ordnungszahlen als Abszissen aufgetragen, wobei wir die Einheit außerordentlich klein wählen, so daß die einzelnen Punkte außerordentlich dicht nebeneinander liegen, und die zu jedem einzelnen Molekül gehörenden  $E$ -Werte als Ordinaten aufgetragen und ihre Endpunkte durch eine Kurve verbunden, so gibt Gl. (150) das Gesetz der  $E$ -Kurve an. Integrieren wir Gl. (150), so können wir zu jedem  $N_f$ -Wert den zugehörigen  $E$ -Wert angeben, d. h. sagen, welche Energie z. B. dem Molekül mit der Ordnungszahl  $10^6$  zukommt. Die Integration von Gl. (150) ergibt sich folgendermaßen

$$\int_0^{N_f} dN_f = N_f = \frac{N}{E_0} \int_0^E e^{-\frac{F}{E_0}} dE$$

Setzen wir für  $\frac{E}{E_0}$  den Buchstaben  $x$ , so bekommen wir

$$-\frac{E}{E_0} = x, \quad -\frac{dE}{E_0} = dx,$$

und

$$N_f = -\frac{N}{E_0} \int_0^E e^{ax} E_0 dx = -N \left[ e^{-\frac{E}{E_0}} \right]_0^E = N \left[ 1 - e^{-\frac{E}{E_0}} \right] \quad (151)$$

Lost man Gl. (151) nach  $E$  auf, so erhält man

$$N_f - N = N e^{-\frac{E}{E_0}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{N - N_f}{N} = e^{-\frac{E}{E_0}}$$

oder umgeformt

$$E = E_0 \ln \frac{N}{N - N_f} \quad (152)$$

<sup>1)</sup> Was oben für einen Moment abgeleitet ist, gilt wegen des stationären Zustandes natürlich auch für alle anderen Momente

Die Bedeutung der Konstanten  $E_0$  als mittlere Energie eines Gasmolekuls in der  $u$ -Ebene erhält auch durch die Summierung der  $E$ -Werte über alle Moleküle nach Gl (152), welche ergibt<sup>1)</sup>

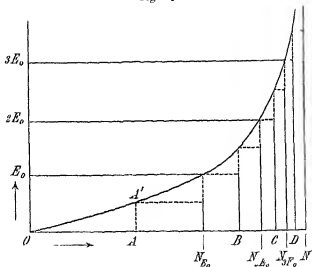
$$\begin{aligned} \int_0^N E dN &= E_0 \int_0^N \ln \frac{N}{N-N_I} dN_I = E_0 \int_0^N \ln N dN_I - E_0 \int_0^N \ln (N-N_L) dN_I \\ &= E_0 N \ln N + E_0 [N - N_I] \ln (N - N_L) - (N - N_I) \Big|_0^N = \\ &= E_0 N \ln N - E_0 N \ln N + N E_0 = N E_0 \end{aligned} \quad (153)$$

Die Größe  $N E_0$  von Gl (153) muß auch, da sie die Energie von zwei Freiheitsgraden des einatomigen Gasmolekuls repräsentiert, nach Gl (142) gleich  $R T$  sein. Es gilt also für  $E_0$  die Gleichung

$$E_0 = \frac{RT}{N} \quad (153a)$$

Die Konstruktion der Energieverteilungskurve ist nunmehr eine leichte. Wir tragen uns (Fig 51) in einem Koordinatensystem ein

Fig 51



Stück  $ON$  auf der Abszissenachse ab, das uns die Gesamtzahl der Moleküle  $N$  eines Gasmolekuls repräsentieren soll. Aus Gl (152) folgt sodann, daß für  $N_I = 0$  auch  $E$  gleich Null werden muß. Die  $E$ -Kurve muß also jedenfalls vom Koordinatenursprung ausgehen. Für  $N_{E_0}$

<sup>1)</sup> H. A. Lorentz, *Lehrb. d. Diff. u. Integralrechnung*, 2. Aufl., S. 314. Statt der Bezeichnung  $N$  für die Gesamtzahl der Einzelmoleküle des Gasmolekuls könnte man auch im Sinne der obigen Bezeichnungsweise  $N_I = \infty$  schreiben.

gleich  $N$  wird  $E$  gleich unendlich<sup>1)</sup> Die Kurve nähert sich also der zu  $N$  gehörigen Ordinate asymptotisch Die Ordnungszahl desjenigen Moleküls, dem die Energie  $E_0$  zukommt, ergibt sich dann leicht aus Gl (152), wenn man in ihr für  $E$  den Wert  $E_0$  einsetzt Man bekommt dann

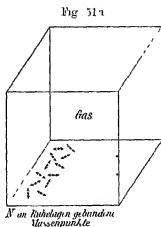
$$E_0 = E_0 \ln \frac{N}{N - N_{E_0}} \text{ oder } e = \frac{N}{N - N_{E_0}} = 2,718 \text{ und } N_{E_0} = 0,6321 N$$

Zeichnet man sich also die Abszisse  $N_{E_0} = 0,6321 N$ , so hat man als Ordinate aufzutragen  $E_0 = \frac{RT}{N}$  Diese jedenfalls sehr kleine Zahl

kann man sich in einem beliebigen Maßstab in das Koordinatensystem eintragen, da es nur auf die allgemeine Gestalt der Kurve ankommt In analoger Weise wird man sich die Kurvenpunkte mit den Ordinaten  $\frac{E_0}{2}$ ,  $2 E_0$ ,  $3 E_0$  usw konstruieren und erhält so das Kurvenbild von

Fig 51 Man sieht, daß nur ein kleiner Bruchteil aller Moleküle Energien besitzt, die viel kleiner als  $E_0$  sind, daß dagegen die große Mehrzahl der Moleküle Energien, welche  $E_0$  nahe kommen, haben und wieder nur einem sehr kleinen Bruchteil aller Moleküle eine bedeutend größere Energie als  $E_0$  zukommt Der Inhalt der von der Kurve, der Abszissenachse und der Ordinate bei  $N$  umgrenzten Fläche gibt offenbar den Energiegehalt des Gasmoles mit Bezug auf die  $x, y$ -Ebene, d h zwei Freiheitsgrade an, wie dies Gl (153) zum Ausdruck bringt

Wir wollen nunmehr zur Einführung der Quantentheorie den folgenden Fall (Fig 51a) fingieren Knapp über der Grundfläche des Gefäßes, welches unsere Gasmasse (1 Mol des idealen einatomigen Gases) einschließt, mögen sich  $N$  gleichmäßig über die Grundfläche verteile



<sup>1)</sup> Man darf nicht etwa meinen, daß dann die Gesamtenergie des Gases unendlich sein müßte, denn genau genommen ist  $E$  wie erwähnt nicht die Energie des  $N$ ten Moleküls, sondern der Grenzwert, dem sich der Quotient Energiemenge durch Zahl der Moleküle  $\Delta N_E$  in der Stelle  $N$  immer mehr nähert, je kleiner man die Zahl der Moleküle  $\Delta N_E$  macht Der Quotient  $E$  an der Stelle  $N$  ist erst mit einer verschwindend kleinen Zahl  $\Delta N$  zu multiplizieren, um die Energie im dieses Intervall zu bekommen, wobei man wieder eine endliche Zahl erhält Die scheinbaren Widersprüche entstehen nur durch die kontinuierliche Auffassung der diskontinuierlichen Variablen  $N$  und  $E$

Massenpunkte von atomaren Dimensionen befinden. Von diesen Massenpunkten nehmen wir zunächst an, daß ein jeder von ihnen an einen bestimmten Punkt knapp über der Grundfläche als an seine Ruhelage geknüpft ist, und zwar mit einer sogenannten quasielastischen Kraft, d. h. einer solchen, welche der Entfernung des Massenpunktes von seiner Ruhelage direkt proportional ist und stets gegen die Ruhelage gerichtet ist. Die Massenpunkte, die sich nicht fortschreitend im Raume bewegen können, sondern an die nächste Umgebung ihrer Ruhelage geknüpft sind, können dann, wie wir wissen, geradlinige harmonische Schwingungen um ihre Ruhelage ausführen, wenn sie durch äußere Kräfte aus ihrer Ruhelage gezogen und sodann sich selbst überlassen werden. Die Stossschwingungen sollen reibungslos erfolgen<sup>1)</sup>. Wir nehmen ferner an, daß diese Massenpunkte unabhängig voneinander und unbehindert schwingen können und daß sie nach jeder beliebigen Richtung im Raume zu schwingen befähigt sein sollen.

Wir denken uns nun, daß die Massenpunkte, die sich noch in Ruhe befinden sollen, eben jetzt mit dem eintönigen Gase der Temperatur  $T$  zusammengebracht werden sollen. Die Temperatur des Gases werde künstlich von außen stets so reguliert, daß sie die Größe  $T$  beibehält. Beim Zusammenstoß der Gasmoleküle mit den schwingungsfähigen Massenpunkten werden diese offenbar nach allen möglichen Richtungen (Fig. 51a) in außerordentlich rasche Schwingungen geraten, indem sie Energie von den Gasatomen aufnehmen. Mit der Zeit wird sich ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Gase und den Massenpunkten herstellen, indem pro Zeiteinheit ebensoviel Energie von den Gasmolekülen auf die Massenpunkte als von den Massenpunkten auf die Gasmoleküle übergeht. Da man sich die beim Zusammenstoß eines Gasmoleküls mit einem Massenpunkt von eisternem auf das letztere ausgeübte Kraft stets in drei Kraftkomponenten nach den drei Achsen eines für alle Massenpunkte gleichen Koordinatensystems zerlegt denken kann, so wird die Wirkung jedes einzelnen Zusammenstoßes auf einen der geschilderten Massenpunkte sich als die Erregung von drei geradlinigen voneinander unabhängigen Schwingungen nach den drei Koordinatenachsen beschreiben lassen<sup>2)</sup>. Die drei durch die vielen Zusammenstöße erregten Teilschwingungen jedes Massenpunktes haben zwar alle notwendig dieselbe Schwingungsdauer, die nach Gl. (139) nur durch die Masse und die Festigkeit der Bindung des Massenpunktes bedingt ist,

<sup>1)</sup> Bei den, wie wir sehen werden als außerordentlich rasch anzunehmenden Schwingungen der Massenpunkte kommen Einflüsse der auf die Massenpunkte ausgeübten Schwerkraft der Erde nicht in Betracht.

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu H. v. Helmholtz, Vorlesungen über theoret. Physik Bd. I, 2 S. 71, Leipzig, J. A. Barth 1893.



sie werden aber im übrigen beliebig verschiedene Amplituden und beliebig verschiedene Phasen haben. Die aus den drei Teilschwingungen resultierende Gesamtschwingung des Massenpunktes befolgt dann zwischen zwei Zusammenstößen irgend eine elliptische Bahn, die uns nicht weiter interessiert. Ein und derselbe Massenpunkt wird ferner zu verschiedenen Zeiten, die durch viele Zusammenstöße getrennt sind, die verschiedensten Amplituden und Phasen der drei Schwingungen nach den Koordinatenachsen aufweisen und ebenso wird dies für die Teilschwingungen aller Massenpunkte zu einem und demselben gegebenen Moment gelten. Der mittlere Wert der Schwingungsenergie eines Massenpunktes nach irgend einer der 3 Koordinatenachsen, für einen langen Zeitraum gebildet, wird für alle 3 Koordinatenachsen der gleiche sein, da keine von der anderen ausgezeichnet ist. Ebenso wird der mittlere Wert der Schwingungsenergie eines Massenpunktes nach einer der 3 Koordinatenachsen, aus einer großen Zahl von Werten gebildet, die viele Massenpunkte in einem und demselben Moment aufweisen, für alle 3 Koordinatenachsen sich gleich ergeben. Endlich wird der mittlere Wert der Schwingungsenergie eines Massenpunktes für eine der drei Koordinatenachsen sich gleich ergeben, ob man viele aufeinanderfolgende Zustände eines und desselben Massenpunktes oder die gleichzeitigen Zustände vieler Massenpunkte zur Mittelwertbildung heranzieht. Die gleichzeitigen Zustände vieler Massenpunkte geben ja ein Bild von den vielen aufeinanderfolgenden Zuständen eines und desselben Massenpunktes.

Es ist nun klar, daß jeder der geschilderten Massenpunkte 6 Freiheitsgrade aufweist, da jeder der 3 geradlinigen Teilschwingungen nach den 3 Koordinatenachsen je 2 Freiheitsgrade zukommen. Nehmen wir die klassische kinetische Theorie auch für die geschilderten Massenpunkte als gültig an, so werden  $N$  solche Massenpunkte<sup>1)</sup> pro 1 Freiheitsgrad mit einem Gas der Temperatur  $T$  zusammengebracht nach S. 241 die Energie  $\frac{RT}{2}$  cal im Gleichgewichtszustand aufnehmen, die als Wärmeenergie der Massenpunkte erscheint. Die  $N$ -Massenpunkte werden mit anderen Worten ein Gebilde repräsentieren, das pro Freiheitsgrad und pro Grad Temperatureinwirkung den durch das ganze Temperaturgebiet konstanten Betrag von  $\frac{R}{2}$  cal an Energiezufuhr beansprucht. Wir sehen schon, daß unter diesen Verhältnissen die geschilderten Massenpunkte kein geeignetes Modell für ein Gebilde mit einer spezifischen Wärme, die mit der Temperatur variiert, liefern werden.

<sup>1)</sup>  $N$  = Zahl der Moleküle in einem Gasmol

Ganz anders aber werden die Verhältnisse, wenn wir das für die kinetische Theorie charakteristische Gesetz von der gleichmäßigen Energieverteilung auf die einzelnen Freiheitsgrade für unsere rasch schwingenden atomaren Massenpunkte fallen lassen. Die Voraussetzung des Satzes von der gleichmäßigen Verteilung der Energie auf die einzelnen Freiheitsgrade ist nämlich die Fähigkeit jedes Freiheitsgrades, die Energie bei Zusammenstößen kontinuierlich aufzunehmen und abzugeben. Dieser Satz der kontinuierlichen Energieaufnahme und -abgabe der Freiheitsgrade bei Zusammenstößen folgt aus den bisher angenommenen Gesetzen des elastischen Stoßes zweier ausgedehnter Massen. Wir wollen nun diesen Satz von der kontinuierlichen Energieaufnahme und -abgabe jedes Freiheitsgrades für die fortschreitende Bewegung von molekularen oder atomaren Massen weiter beibehalten, jedoch für die stets sehr raschen Schwingungen von molekularen oder atomaren Massen nach M. Planck, A. Einstein und W. Neust annnehmen, daß ihr Energieaustausch bei Zusammenstößen kein kontinuierlicher ist. Schwingende Massen von molekularen oder atomaren Dimensionen können nach der Quantentheorie die Energie nur in ganz bestimmten Quanten bei Zusammenstößen mit anderen Massen von molekularen oder atomaren Dimensionen austauschen. Nennen wir ein Energiequantum  $\varepsilon$  und die mit der Temperatur als unveränderlich angenommene Eigenschwingungszahl eines Massenpunktes, die den reziproken Wert der Eigenschwingungsdauer  $T$  von Gl. (139) darstellt,  $\nu$ , so sagt die Grundannahme der Quantentheorie in ihrer einfachsten Form<sup>1)</sup> die Gleichung

$$\varepsilon = h \nu \quad (154)$$

aus, wo  $h$  eine universelle, für alle chemischen Individuen gleiche Größe bestimmt und bekanntes Wertes ist. Die Quantentheorie behauptet also, daß eine schwingende Masse von molekularen oder atomaren Dimensionen bei Zusammenstößen mit anderen derartigen Massen und auch auf anderen Wegen (Strahlungserscheinungen siehe später) nur ein Energiequantum von der Größe  $\varepsilon$  oder einem ganzzahligen Vielfachen davon aufnehmen kann, bzw. nur  $\varepsilon$  oder ein ganzzahliges Vielfaches davon hierbei abgeben kann. Die Größe  $\varepsilon$  läßt sich nach der Quantentheorie aus der, wie wir sehen werden, bei allen schwingenden Massen von molekularen oder atomaren Dimensionen nach Billionen pro Sekunde zählenden individuellen Eigenschwingungszahl  $\nu$  der Massen und einer

<sup>1)</sup> Modifikationen der Form werden wir später kennen lernen. Diese Modifikationen sind für unsere obigen Zwecke belanglos und ändern die oben abzu leitenden Resultate (Theorie der spezifischen Wärmen) nicht.

für die Massen der Moleküle oder Atome aller Stoffe gleichen, nicht individuellen, sondern universellen Konstante  $h$  bezeichnen. Für schwingende Massen von molekularen oder atomaren Dimensionen gelten also die gewöhnlichen Gesetze des elastischen Stoffes nicht. Den Grund können wir vorläufig vielleicht in der außerordentlich raschen Schwingung der Massenpunkte suchen. Bei den geordneten Schwingungen von Massen gewöhnlicher Dimensionen <sup>1)</sup> sind jedenfalls Schwingungszahlen derselben Größenordnung, wie sie bei den ungeordneten Schwingungen von zahlreichen Massenpunkten molekularen oder atomaren Dimensionen anzunehmen sind (s. später), auch nicht im entferntesten beobachtet worden — Wir wollen nunmehr sehen, zu welchen Konsequenzen uns die grundlegende Annahme der Quantentheorie führt.

Es ist nun wohl einleuchtend, daß die auf S. 250 ff. geschilderten, am Boden des Gasraumes (Fig. 51a) befindlichen Massenpunkte bei Gültigkeit der gleichmäßigen Energieverteilung auf die einzelnen Freiheitsgrade das Maxwell'sche Energieverteilungsgesetz Gl. (150) bezüglich der  $u, v$ -Ebene im stabilen Gleichgewicht mit dem betrieblenden Gase der Temperatur  $T$  befolgen würden. Es würde also auch für die  $N$  geschilderten Massenpunkte das Energieverteilungsgesetz,

$$dN_T = \frac{N}{E_0} e^{-\frac{E}{kT}} dE$$

bezüglich der  $u, v$ -Ebene gelten, wenn wir unter  $E$  die kinetische Schwingungsenergie eines Massenpunktes langs der  $u$ -Achse vermindert um die kinetische Schwingungsenergie langs der  $v$ -Achse, oder mit anderen Worten, die Energie für 2 Freiheitsgrade verstehen. Hierbei liegt die Vorstellung zugrunde, daß ein stabiles Gleichgewicht zwischen dem Gase und den geschilderten Massenpunkten bei den vielen Zusammenstößen nur möglich sein würde, wenn die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Gasmoleküle langs der  $u$ - und  $v$ -Achse und die kinetische Schwingungsenergie der geschilderten Massenpunkte langs derselben Achsen von Gruppe  $dN_E$  zu Gruppe  $dN_T$  bei Gas und Massenpunkten die gleiche ist.

Sowie wir aber die Quantentheorie annehmen, ist es einleuchtend, daß das Maxwell'sche Verteilungsgesetz in obiger Form nicht mehr für die kinetischen Energien der Massenpunkte bezüglich der  $u, v$ -Ebene gelten kann.

Alle die Gasmoleküle, die mit einer Energie kleiner als  $\varepsilon$  bezüglich der  $u, v$ -Ebene auf die Massenpunkte stoßen, vermögen diesen keine Energie mitzuteilen. Es sind dies in Fig. 51 z. B. alle die Gasmoleküle mit Ord-

<sup>1)</sup> Bei welchen, soweit die Genauigkeit unserer Beobachtungen reicht, kontinuierlicher Energieaustausch stattfinden kann.

nungszahlen zwischen 0 und 1. Das Energiequantum  $\varepsilon$  sei durch  $AA'$  ver-  
sinnlicht und  $\nu/B$  gleich  $\frac{E_0}{2}$  genommen. Alle die Massenpunkte, die  
bei Gültigkeit des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes Energien zwischen  
0 und  $\varepsilon$  haben wurden (0 bis 1), sind jetzt in Ruhe. Die Gasmoleküle,  
deren kinetische Energie in der  $u, v$ -Ebene zwischen  $\varepsilon$  und  $2\varepsilon$  liegt  
(1 bis  $N_{F_0}$ ), vermögen an die Massenpunkte, mit denen sie zusammen-  
prallen, nur eine kinetische Energie  $\varepsilon$  abzugeben. Alle die Massen-  
punkte, die nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz kinetische  
Schwingungsenergien der  $u, v$ -Ebene zwischen  $\varepsilon$  und  $2\varepsilon$  haben wurden,  
besitzen jetzt nur die kinetische Energie  $\varepsilon$  usw. Während also die  
Energieverteilungskurve für die Gasmoleküle durch die ausgezogene  
Kurve (Fig 51) dargestellt ist, gilt für die Massenpunkte die gestrichelte  
treppenformige Linie. Die  $N$ -Massenpunkte nehmen also in der  $u, v$ -  
Ebene weniger kinetische Energie auf, als das Grammatom Gas. Wie  
man ohne weiteres sieht, kommen sich die Beträge aber um so näher,  
je kleiner  $\varepsilon$  ist, um so inniger schließt sich dann die treppenformige  
Kurve der kontinuierlichen an. Den Flächeninhalt des treppenförmig  
begrenzten Flächenstückes, d. h. den Gehalt an kinetischer Energie der  
 $u, v$ -Ebene für die  $N$  Massenpunkte erhalten wir allgemein folgender-  
maßen. Nennen wir die zu den Ordinaten  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$  gehö-  
rigen Abszissen  $N_1, N_2, N_3, \dots$  (in Fig 51 1,  $N_{F_0}, B, \dots$ ), so wird dieser Fla-  
cheninhalt

$$\varepsilon(N_3 - N_1) + 2\varepsilon(N_2 - N_1) + 3\varepsilon(N_3 - N_2) + \dots$$

Für die  $N$ -Werte ergeben sich aus (Hl (151)) die Ausdrücke

$$N_1 = N \left[ 1 - e^{-\frac{\varepsilon}{T_0}} \right], N_2 = N \left[ 1 - e^{-\frac{2\varepsilon}{T_0}} \right], N_3 = N \left[ 1 - e^{-\frac{3\varepsilon}{T_0}} \right],$$

Daher bekommen wir für den Flächeninhalt

$$\begin{aligned} & \varepsilon N \left[ \left( e^{-\frac{\varepsilon}{T_0}} - e^{-\frac{2\varepsilon}{T_0}} \right) + 2 \left( e^{-\frac{2\varepsilon}{T_0}} - e^{-\frac{3\varepsilon}{T_0}} \right) + \dots \right] = \\ & = \varepsilon N \left[ e^{-\frac{\varepsilon}{T_0}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{T_0}} + e^{-\frac{3\varepsilon}{T_0}} + \dots \right]. \end{aligned}$$

Den Wert der unendlichen geometrischen Reihe ergibt sich <sup>1)</sup> zu

$$e^{-\frac{\varepsilon}{T_0}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{T_0}} + e^{-\frac{3\varepsilon}{T_0}} + \dots = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{T_0}}}{1 - e^{-\frac{\varepsilon}{T_0}}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{T_0}} - 1}$$

<sup>1)</sup> Schlomilch's Handbuch der Mathematik, Bd II, 2. Aufl., S 736, Leipzig,  
J. A. Barth 1904

Wir erhalten somit für den Gehalt der  $N$ -Massenpunkte an kinetischer Schwingungsenergie der  $u, v$ -Ebene den Wert

$$\frac{\varepsilon N}{e \frac{r}{L_0} - 1}$$

Für  $B_0$  können wir noch die Gl (153a) und für  $\varepsilon$  die Gl (154) einführen und erhalten so den Ausdruck

$$\frac{\frac{h \nu N}{e \frac{h \nu N}{k T} - 1}}{R} = R \frac{\beta \nu}{e \frac{h \nu}{T} - 1}, \quad (155)$$

wenn wir noch die Gleichsetzung

$$\frac{h N}{R} = \beta \quad (156)$$

vornehmen. Die Gl (155) gibt also nach der Quantentheorie den Gehalt eines Gebildes aus  $N$  der geschilderten Massenpunkte an Schwingungsenergie für 2 Freiheitsgrade an. Dieser Gehalt an Schwingungsenergie wird nach der Quantentheorie jedem Gebilde aus  $N$  schwingungsfähigen Teilchen von molekularen Dimensionen pro 2 Freiheitsgrade zukommen, wenn ihre Eigenschwingungszahl  $\nu$  und ihre Temperatur  $T$  ist. Auf einen Freiheitsgrad der Schwingung eines solchen Gebildes entfällt auch nach der Quantentheorie die Hälfte des obigen Betrages. Denn wir haben gesehen, daß die kinetische und potentielle Energie der Schwingung nach jeder der 3 Koordinatenachsen die gleiche ist (S 251) und daß keine der 3 Achsen vor der anderen ausgezeichnet ist. Auch nach der Quantentheorie verteilt sich also die Energie auf die insgesamt 6 Freiheitsgrade<sup>1)</sup> gleichmäßig, jedoch ist die Energie für einen Freiheitsgrad der Schwingung durch die Hälfte des Ausdruckes 155 und nicht, wie für einen Freiheitsgrad der fortschreitenden Bewegung, durch  $\frac{RT}{2}$  gegeben. Der Ausdruck  $RT$  ist stets größer als der Ausdruck 155, der, mit kleiner werdendem  $\nu$  anwachsend, sich der Grenze  $RT$  nähert<sup>2)</sup>).

Wenn wir nun unsere Massenpunkte verlassen und uns an ihrer Stelle die Moleküle eines zweiatomigen Gases vorstellen, dessen Atome im Molekül gegeneinander nur langs ihrer Verbindungslinie sollen schwingen können, so haben wir es mit einem schwingungsfähigen Gebilde von 2 Freiheitsgraden zu tun. Es wird ihm dementsprechend bei der Temperatur  $T$  ein Gehalt an Schwingungsenergie zukommen,

<sup>1)</sup> Je zwei für die drei Schwingungen langs der drei Achsen.

<sup>2)</sup> Die mathematische Diskussion von Formel (155) siehe in dem Abschnitt „Der feste Aggregatzustand“.

wie es durch den Ausdruck 155 gegeben ist. Daß die Gasmoleküle nicht an eine Stelle im Raum gefesselt sind, sondern sich fortschreitend bewegen, daß sie ferner auch rotieren, tut offenbar nichts zur Sache, da die fortschreitende, rotierende und schwingende Bewegung voneinander unabhängig sind. Auch daß statt der früher betrachteten Massenpunkte mit 6 Freiheitsgraden nunmehr 2 im Molekül aneinander gekoppelte Massenpunkte mit 2 Freiheitsgraden vorhanden sind, ändert einleuchtenderweise nichts, da es nur auf die Zahl der Freiheitsgrade ankommt. Wir können also für den Gehalt an Wärme  $W_s$ , der durch die Schwingungsenergie eines  $N$ -Moleküle enthaltenden zweiatomigen Gasmoles mit der Eigenschwingungszahl  $\nu$  bei der Temperatur  $T$  repräsentiert wird, nach 155 schreiben

$$W_s = R \frac{\frac{\beta \nu}{T}}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} \quad (157)$$

Den Beitrag, den die Schwingungsenergie der Atome in einem zweiatomigen Gasmolekül zur Molekularwärme  $C_v$  des Gases liefert, erhalten wir aus Gl (157) durch Differentiation nach  $T$

$$\frac{dW_s}{dT} = R \frac{e^{\frac{\beta \nu}{T}} \left( \frac{\beta \nu}{T} \right)^2}{\left( e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right)^2} \quad (158)^1$$

Während also bei einatomigen Gasen, bei denen keine Atom-schwingungen vorkommen können, die Quantentheorie nichts gegenüber der klassischen kinetischen Theorie, die ja mit den Tatsachen bei den einatomigen Gasen übereinstimmt, ändert, bekommen wir für die zweiatomigen Gase nach der Quantentheorie die folgende Formel für  $C_v$

$$C_v = 3 \frac{R}{2} + 2 \frac{R}{2} + R \frac{e^{\frac{\beta \nu}{T}} \left( \frac{\beta \nu}{T} \right)^2}{\left( e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right)^2} \quad (159)$$

Der erste Summand entspricht der fortschreitenden Bewegung, der zweite der Rotation und der dritte den Atom-schwingungen. In Gl (159) hat  $R$  den Wert 1,985 cal,  $\nu$  die Eigenschwingungszahl der Gasatome, die eine individuelle Stoffkonstante darstellt, ist in Schwingungen pro Sekunde auszudrücken, die Konstante  $\beta$  ergibt sich aus der Strahlungstheorie<sup>2)</sup> zu  $4,865 \cdot 10^{-11}$ . Gl (159) stellt nunmehr eine mit der

<sup>1)</sup> Weiter unten zu besprechende Modifikationen ändern zwar die Formel (157) etwas, nicht aber die aus ihr folgende, aus oben allein interessierende Formel für  $C_v$ .

<sup>2)</sup> Siehe das zweite Buch des vorliegenden Werkes.

Temperatur allmählich ansteigende Molekularwärme  $C_v$  da<sup>1)</sup> Wir werden die dem dritten Summanden von Gl (159) entsprechende Kurve<sup>2)</sup> in dem über den festen Aggregatzustand handelnden Kapitel mathematisch diskutieren und bemerken jetzt nur, daß diese Kurve für  $T = 0$  den Wert Null gibt, und daß sie weiter, je nach dem Wert von  $\nu$ , mehr oder weniger steil zu dem Grenzwert  $R$  ansteigt, den sie für  $T = \infty$  erreicht Die  $\nu$ -Werte der Gase liegen so, daß der letzte Summand erst bei höheren Temperaturen merklich zu  $C_v$  beiträgt

Es ist nun höchst bemerkenswert, daß N B e i n s t e i n<sup>3)</sup> der Nachweis der Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der durch die Quantentheorie geforderten Formel (159) gelungen ist Diese Übereinstimmung zeigt die Tab 14, in welcher die beobachteten und berechneten Daten für Wasserstoff und Stickstoff verzeichnet sind In der zweiten Kolonne dieser Tabelle stehen die beobachteten Werte der mittleren Molekularwärmen bei konstantem Volumen  $C_{m,0,0}$  und in der dritten Kolonne (mit  $E$  bezeichnet) die nach der von Einstein gegebenen Formel (159) berechneten Werte dieser Größe Hierbei sind die in Klammern verzeichneten  $\nu$ -Werte (von der ungeheuren Größenordnung<sup>10<sup>11</sup></sup>) zugrunde gelegt Die Größe  $C_{m,0,0}$  wird aus Gl (159), die sich auf eine wahre Molekularwärme bezieht, durch eine Integration nach Gl (87)

$$C_{m,0,0} = \frac{\int_0^{\nu} C_v d\theta}{\theta}$$

gefunden Wie man aus Tab 14 sieht, wird durch Gl (159) der Temperaturverlauf von  $C_{m,0,0}$  zwischen 0 und 2500° C gut wiedergegeben Die vierte Kolonne endlich zeigt die nach einer etwas modifizierten Formel berechneten Werte von  $C_{m,0,0}$  Diese von W N e i n s t und F A L i n d e m a n n<sup>4)</sup> empirisch aufgestellte Formel, die sich vielen Beobachtungen sehr gut anschließt und die wir später (fester Aggregatzustand) noch betrachten werden, unterscheidet sich von der Einsteinschen dadurch, daß sie nicht allein mit der Größe  $\nu$ , sondern auch noch mit der Hälfte davon  $\frac{\nu}{2}$  operiert Die Neinst-Lindemannsche Formel für  $C_v$  der zweiatomigen Gase lautet

<sup>1)</sup> Daß mit steigender Temperatur der dritte Summand von Gl (159) gegen  $R$  konvergiert, wird später (fester Aggregatzustand) gezeigt werden

<sup>2)</sup>  $T$  als Abszissen, Summand als Ordinate

<sup>3)</sup> N B e i n s t e i n, ZS f Elektrochem 17, 732 f (1911)

<sup>4)</sup> W N e i n s t u F A L i n d e m a n n, ZS f Elektrochem 17, 817—827 (1911), Beil Bei 1911, 494

$$C_{u,1} = 3 \frac{R}{2} + 2 \frac{R}{2} + \frac{R}{2} \left( \frac{e^{\frac{\beta v}{T}} \left( \frac{\beta v}{T} \right)^2}{\left( e^{\frac{\beta v}{T}} - 1 \right)^2} + \frac{e^{\frac{\beta v}{2T}} \left( \frac{\beta v}{2T} \right)^2}{\left( e^{\frac{\beta v}{2T}} - 1 \right)^2} \right) \quad (160)$$

Auch diese Formel liefert, wie Tab. 14 zeigt, bei  $H_2$  und  $N_2$  mit der Erfahrung gut stimmende Resultate.

$CO$  und  $O_2$  haben durch das ganze beobachtete Temperaturgebiet nahe die gleiche Molekulärwärme wie  $N_2$ . Während nun  $H_2$  und  $N_2$  keine Absorptionsstreifen im Ultrarot zeigen, weil ihre schwingenden Atome unelektrisch sind, zeigen  $CO$  und  $O_2$  solche Absorptionsstreifen im Ultrarot. Aus der Lage dieser genau meßbaren Absorptionsstreifen im Spektrum läßt sich nun der  $v$ -Wert der schwingenden Atome berechnen. Dieser auf einem unabhängigen Wege gefundene  $v$ -Wert ist nun gerade so groß, wie er zur Darstellung des Temperaturverlaufes von  $C_v$  nach Formel (159) oder (160) gebraucht wird. Wir werden hierauf zum genaueren Verständnis bei Besprechung der optischen Eigenschaften der Stoffe noch eingehend zu sprechen kommen.

Bei diatomigen Gasen ergibt sich nach der Quantentheorie, da, wie wir S. 238 sahen, die verschiedenen Schwingungen der Atome annähernd angenommen werden können, die folgende Einsteinsche Formel für  $C_{u,1}$ ,

$$C_{u,1} = 3 \frac{R}{2} + 3 \frac{R}{2} + R \sum_{v_1} \frac{e^{\frac{\beta v}{T}} \left( \frac{\beta v}{T} \right)^2}{\left( e^{\frac{\beta v}{T}} - 1 \right)^2} \quad (161)$$

oder nach Neinst-Lindemann

$$C_{u,1} = 3 \frac{R}{2} + 3 \frac{R}{2} + \frac{R}{2} \sum_{v_1} \left( \frac{e^{\frac{\beta v}{T}} \left( \frac{\beta v}{T} \right)^2}{\left( e^{\frac{\beta v}{T}} - 1 \right)^2} + \frac{e^{\frac{\beta v}{2T}} \left( \frac{\beta v}{2T} \right)^2}{\left( e^{\frac{\beta v}{2T}} - 1 \right)^2} \right) \quad (162)$$

Der erste Summand bezieht sich wieder auf die fortschreitende Bewegung, der zweite auf die Rotation, der dritte auf die Atomschwingungen. Bei dem letzten heftet jede Atomschwingung einen eigenen Summanden mit der ihr charakteristischen Eigenschwingungszahl. Als Beispiel betrachten wir das Kohlendioxyd, dessen Daten in Tab. 16 verzeichnet sind. In der dritten Kolonne stehen die nach der Einsteinschen Formel (161) von N. Bjerrum (1 c) berechneten Werte von  $C_{u,1}^{0,0}$ , wobei für die Schwingung der beiden Sauerstoffatome gegeneinander die kleinere



Schwingungszahl  $\nu_1 = 0,20 \cdot 10^{11}$ , für die als gleich angenommenen Schwingungen der beiden Sauerstoffatome gegen das C-Atom hin dagegen  $\nu_2 = \nu_3 = 0,48 \cdot 10^{11}$  gesetzt ist. Man erhält dann gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Wir erwähnen schon jetzt, daß man entsprechend der Gl (93) ( $\epsilon = \frac{\lambda}{T} = \lambda \nu$ ) mittels Division der Lichtgeschwindigkeit  $c = 3 \cdot 10^{11} \mu$  ( $\mu = 10^{-3} \text{ mm}$ ) durch  $\nu$  diejenige Wellenlänge  $\lambda$  der strahlenden Energie in  $\mu$  erhält, die die Atome des Gases mit der Eigenschwingungszahl  $\nu$  bei ihren Schwingungen aussenden, falls sie elektrisch geladen sind. Es ist daher in derartigen Tabellen wie 16 statt  $\nu$  auch das aus Gl (93) berechenbare  $\lambda$  angegeben. In der fünften Kolonne sind die Werte von  $C_{m, \nu}^{0,0}$  nach Formel (162) berechnet, wobei die aus dem ultravioletten Absorptionsspektrum von  $\text{CO}_2$  entnommene Werte von  $\lambda$  der Rechnung zugrunde gelegt sind. Aus der vierten Kolonne, die ebenfalls nach Formel (162) ermittelt ist, sieht man, daß der Temperaturverlauf von  $C_{m, \nu}^{0,0}$  nicht sehr empfindlich auf die Werte von  $\lambda$  (bzw.  $\nu$ ) reagiert. — Bei dem diatomigen Wasserdampf (Tab 15) hat N Bjeirum<sup>1)</sup> für  $\lambda_1$  (Schwingung der beiden H-Atome gegeneinander) den Wert  $3,6 \mu$ , für  $\lambda_2 = \lambda_3$  (Schwingungen der beiden H-Atome gegen das O-Atom) den Wert  $1,3 \mu$  angenommen. Den in Kolonne 2 von Tab 15 berechneten Werten ist die Formel

$$C_{m, \nu}^{0,0} = R \left( 3 + \varphi [3,6] + 2 \varphi [1,3] + \left[ \frac{T}{3100} \right]^i \right)$$

zugrunde gelegt, wo die Größe  $\varphi$  gegeben ist durch

$$\varphi(\lambda) = \frac{1}{2} \frac{\frac{14580}{\lambda T}}{\frac{14580}{\lambda T} - 1} + \frac{1}{2} \frac{\frac{14580}{2\lambda T}}{\frac{14580}{2\lambda T} - 1}$$

Die Formeln ergeben sich, wenn man statt mit  $\nu$  mit  $\lambda$  rechnet und wenn man von Formel (162), die sich auf  $C_{m, \nu}$  bezieht, durch eine Integration nach Gl (87) auf  $C_{m, \lambda}^{0,0}$  übergeht. Das letzte Glied  $\left( \frac{T}{3100} \right)^i$ , das erst bei hohen Temperaturen merklich wird, trägt der bei hohen Temperaturen allmählich einsetzenden Dissoziation des Wasserdampfes Rechnung. — Bjeirum behandelt noch  $\text{SO}_2$  und das einatomige  $\text{NH}_3$ . Wir verweisen bezüglich der für den Temperaturverlauf von  $C_p$  bei den verschiedenen Gasen resultierenden Formeln mit individuellen Eigenschwingungszahlen, die alle um  $10^{11}$  herum liegen, auf die Arbeit N Bjeirums<sup>1)</sup>. — Wenn auch die Theorie der Atomschwingungen in den vielatomigen Gasmolekülen noch nicht genau ausgearbeitet ist, so ist

<sup>1)</sup> N Bjeirum, ZS f Elektrochem 18, 103 (1912)

doch die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, insbesondere die Berechenbarkeit des Temperaturverlaufs von  $\epsilon$ , also einer thermischen Größe, aus optischen Daten (Absorptionsstreifen) höchst bemerkenswert.

Die Berechnungsweise nach den Formeln der Quantentheorie (159 bis 162) ist rechnerisch keine sehr bequeme<sup>1)</sup>, es sei darum für Rechenzwecke auf empirische Formeln für den Temperaturverlauf der Molekularwärmen, wie die S. 181 gegebenen, von Holborn und Henning stammenden, hingewiesen, solche empirische Formeln nach steigenden Potenzen von  $\theta$  oder  $T$  finden sich z. B. auch in mehrfach erwähnten Arbeiten von M. Pieri und bei F. Haber<sup>2)</sup>.

### Rotationen

Auch bezüglich der Rotationen der ganzen Gasmoleküle führt die Quantentheorie zu einigen interessanten Konsequenzen. Bei einatomigen Gasen sind, wie wir wissen, noch keine Rotationen der Moleküle vorhanden, bei zweiatomigen Gasen solche um zwei senkrechte, bei drei- und mehratomigen Gasen solche um drei senkrechte Achsen. Nach der klassischen kinetischen Theorie werden wir uns vorstellen, daß auch die Rotationsgeschwindigkeiten der N-Moleküle eines Gases analog der Geschwindigkeiten der fortschreitenden Bewegung das Maxwell'sche Verteilungsgesetz befolgen, also die verschiedenen Moleküle verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten aufweisen, die jedoch um eine mittlere herum liegen. W. Neerst<sup>3)</sup> hat nun vermutet, daß ebenso wie schwingende Atome oder Moleküle die Schwingungsenergie nur quantenweise austauschen, so auch rotierende Atome oder Moleküle die Rotationsenergie nur in Quanten umeinander können. Es spielt dann die Rotationszahl  $\nu$  die gleiche Rolle wie früher die Schwingungszahl. Eine exakte Quantentheorie der Rotation gibt es noch nicht, die Hauptschwierigkeit besteht darin, daß nicht ebenso wie bei den Schwingungen der Atome in N-Gasmolekülen eine einzige Schwingungszahl vorkommt, auch bei den Rotationen nur eine einzige Rotationszahl auftritt. Wir können hier nicht weiter auf diese Verhältnisse eingehen<sup>4)</sup>, können jedoch eine sehr einfache und aufklärende Beobachtung an Hand von Fig. 51 machen, die die Verhältnisse im großen überblicken läßt.

<sup>1)</sup> Tabellen für die Formeln der Quantentheorie siehe bei F. Pollitzer, Die Berechnung der Abkühlraten nach dem Neerstschen Wärmetheorem, Stuttgart, F. Enke 1912, siehe auch das Kapitel „Fester Aggregatzustand“ in diesem Werke.

<sup>2)</sup> F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München u. Berlin, R. Oldenbourg 1905.

<sup>3)</sup> W. Neerst, ZS f. Elektrochem. 17, 270 (1911).

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu W. Neerst, ZS f. Elektrochem. 17, 270 (1911), A. Eucken, Ber. Ber. 1912, 141—144, N. Bjerrum, Neerst-Festschrift, S. 95, Halle a. S., W. Knapp 1912, O. Sackur, Ann d. Phys. (4) 40, 87—106 (1913), K. Jellinek, Physikalische Chemie der Gasreaktionen, S. 428 f.

In Fig 51 wurde durch  $E_0$  die mittlere Energie zweier Freiheitsgrade der fortschreitenden Bewegung eines Gasmoleküls bei der angenommenen Temperatur  $T$  repräsentiert. Die Strecke  $AA' = \frac{E_0}{2}$  repräsentierte uns beispielsweise die Größe eines Energiequantums  $\epsilon$ , die Strecke  $OA$  die Zahl der Moleküle eines zweiatomigen Gasmoleküls unter den gegebenen Verhältnissen nicht in Schwingung geraten. Man sieht, daß diese Strecke  $OA$  bei gegebenem  $E_0$ , d. h. gegebener ausgezogener Kurve (oder gegebener Temperatur) um so größer ist, je größer  $\epsilon = h\nu$ , d. h. je größer  $\nu$  ist. Nehmen wir nun  $\nu$  außerordentlich groß an, so wird bei allen uns im Experiment zur Verfügung stehenden Temperaturen (bis ca.  $4000^\circ \text{C}$ ) die Strecke  $AA'$  sehr viel größer als die  $E_0$  repräsentierende, bei allen Temperaturen zur Abszisse 0,6321  $N$  gehörende Ordinate sein, und es werden, da  $OA$  nicht viel kleiner als  $ON$  sein wird, fast keine Atomschwingungen auftreten.

Ein analoger Fall scheint nun bei den Rotationen der einatomigen Gasmoleküle vorzulegen. Wegen ihres kleinen, für die Rotation maßgebenden Trägheitsmomentes würden sie bei der Rotation so große Werte der Rotationszahlen  $\nu$ , also auch der dabei ausgetauschten Energiequanten  $\epsilon$  haben, daß bei allen uns zur Verfügung stehenden Temperaturen so gut wie keine der einatomigen Gasmoleküle in Rotation geraten<sup>1)</sup>. — Bei zweiatomigen Gasen kommt aus demselben Grunde (sehr kleines Trägheitsmoment, großes  $\nu$ ) eine Rotation um die Molekülachse nicht in Frage. Bezüglich der Rotationen um die beiden anderen zur Molekülachse senkrechten Achsen können wir vereinfachend bei einer einzigen Temperatur mit einer durchschnittlichen Rotationszahl  $\nu$  der gleichtemperierten Molekülgruppen und bei einem nicht zu großen Temperaturintervall ebenfalls wieder mit einer Durchschnittszahl  $\nu$  für dieses Temperaturintervall rechnen. Bei einem zweiatomigen Gase mit geringem Trägheitsmoment, wie bei dem leichten  $\text{H}_2$ -Molekül, wird  $\nu$  und daher auch  $\epsilon$  groß sein und dabei bei tiefen Temperaturen (kleinem  $E_0$ ) nach Fig 51 die Zahl der Moleküle, die nach der Quantenauffassung überhaupt nicht rotieren, eine beträchtliche sein. Bei einem solchen zweiatomigen Gase muß dann wohl der Beitrag der Rotation zur Molekularwärme bei tiefen Temperaturen beträchtlich kleiner als  $2 \frac{R}{2}$  sein.

<sup>1)</sup> Denken wir uns die Rotation der Gasmoleküle zunächst durch Zusammenstoß mit fortschreitenden Molekülen hervorgerufen, so gibt es bei allen uns zur Verfügung stehenden Temperaturen in 1 Gasmol nur verschwindend wenige Moleküle mit einer so großen Translationsenergie, daß sie zur Überwindung eines Rotationsenergiequantums auf ein einatomiges Gasmolekül ausreicht. Bei außerordentlich hohen Temperaturen ist Rotation der einatomigen Moleküle zu erwarten.

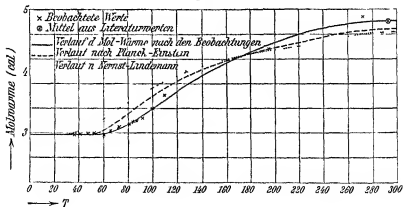
In der Tat konnte A. Eucken<sup>1)</sup> die Voraussage Neinsts am zweiatomigen Wasserstoff bestätigen. Beim Wasserstoff kommt bei Zimmertemperatur und darunter liegenden Temperaturen nur Translations- und Rotationsenergie in Frage, da die fest aneinandergebundenen Atome bei diesen Temperaturen noch kaum merklich schwingen. Eucken fand nun die folgenden, in Tab. 21 verzeichneten Werte von  $C_{w,0}$  durch ein Temperaturgebiet von 35° bis 273,1° absolut.

Tabelle 21  
Molekularwärme  $C_{w,0}$  des  $H_2$  im idealen Gasezustande

$T$	$C_{w,0}$ cal	$T$	$C_{w,0}$ cal
35°	2,98	82°	3,19
40	2,98	85	3,21
45	3,00	90	3,26
50	3,01	91	3,25
60	3,00	100	3,42
65	3,04	110	3,62
70	3,10	196,5	4,39
80	3,14	273,1	4,84

Die Werte sind auch in Fig. 52 graphisch verzeichnet (Abszissen Temperatur, Ordinaten Molekularwärmen).

Fig. 52



Die ausgezogene Kurve gibt die experimentellen Daten, die gestrichelte Kurve ist nach der Einsteinschen Formel

<sup>1)</sup> Siehe Anm. 4 auf S. 260

$$C_{w,v} = 3 \frac{R}{2} + \frac{R}{c} \frac{e^{\frac{\beta v}{T}} \left( \frac{\beta v}{T} \right)^2}{\left( e^{\frac{\beta v}{T}} - 1 \right)^3}$$

unter Annahme eines konstanten  $\beta v$ -Wertes = 430 berechnet, während die punktierte Linie sich auf die Neinst-Lindemannsche Formel und einen  $\beta v$ -Wert = 570 bezieht. Wie man sieht, fällt der  $C_{w,v}$ -Wert bei  $H_2$  von dem von der klassischen Theorie geforderten Wert  $\frac{5}{2} R$  bei

Zimmertemperatur auf  $\frac{3}{2} R$  bei  $60^\circ$  abs ab und bleibt von hier ab

konstant, so daß bei diesen tiefen Temperaturen der Wasserstoff wie ein einatomiges Gas nur mehr Translationsenergie und keine Rotationsenergie zeigt. — Auch bei  $N_2$  und CO (s. Tab. 9) sind von Scheel und Heuse Andeutungen für ein Fallen von  $C_{w,v}$  bei tiefen Temperaturen gefunden worden. Doch läßt sich berechnen, daß bei den anderen zwei- und mehratomigen Gasen diese Abweichungen nur in nächster Nähe des absoluten Nullpunktes beträchtlich werden. Für die nicht außerordentlich tiefen Temperaturen kann man also nach wie vor mit dem Betrag  $2 \frac{R}{2}$  cal

bei den zweiatomigen Gasen mit Ausnahme von  $H_2$  und  $3 \frac{R}{2}$  cal bei drei- und mehratomigen Gasen als Beitrag der Rotationsenergie zu  $C_v$  rechnen<sup>1)</sup>.

Im großen erhalten wir also jetzt das folgende Bild für das kinetische Verhalten der Gase mit steigender Temperatur. Alle ein- und mehratomigen Gase weisen vom absoluten Nullpunkt ab Translationsenergie auf, sie wächst pro Grad und Mol konstant um  $\frac{3}{2} R$  cal<sup>2)</sup>, die zwei- und mehratomigen Gase geraten bei mehr oder minder vom absoluten Nullpunkt entfernten Temperaturen in merkliche, mit der Temperatur nach den Formeln der Quantentheorie steigende Rotation und zeigen ebenso mit der Temperatur ansteigende Schwingungen ihrer Atome innerhalb des Moleküls. Bei sehr hohen Temperaturen beträgt auch von unserem

<sup>1)</sup> Betreffs der bei der Rotation von mehratomigen Molekülen auftretenden Zentrifugierung der Atome siehe N. Bjerrum, ZS f. Elektrochem. 17, 732 (1911), auch K. Jellinek, Physikalische Chemie der Gasreaktionen, S. 432.

<sup>2)</sup> Betreffs der Abweichungen hiervon in nächster Nähe des absoluten Nullpunktes siehe W. Neinst, Phys. ZS. 13, 1066 (1912) und O. Sackur, Jahresber. d. Schles. Gesellsch. für vaterl. Kultur 1913, sowie H. Tetrode, Phys. ZS. 14, 212 (1913) und weiter unten.

jetzigen Standpunkt der Zuwachs jedes Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrades pro Mol und Temperaturgrad  $\frac{R}{2}$  cal, da die Formeln der Quantentheorie diesen Grenzwert mit steigender Temperatur zustreben. Die aus der Quantentheorie sich ergebenden Gesetzmäßigkeiten werden wir noch weiter in dem Abschnitt über den festen Aggregatzustand erläutern und so noch Licht auf die eben erörterten Verhältnisse werfen.

#### 4 Entropie der verdünnten Gase und ihre statistisch-kinetische Deutung. Der Kern des zweiten Hauptsatzes

##### a) Thermodynamische Ableitung der Entropieformel

Wir wollen nun weiter zusehen, welchen Wert die für die Entropie eines beliebigen physikalisch und chemisch homogenen Körpers gültige Formel (Gl 51)

$$dS = \frac{dT + p dv}{T} \quad (51)$$

im Falle eines reinen idealen Gases annimmt und welcher Ausdruck für  $S$  selbst durch Integration resultiert. Wenn wir auch erst später mannigfaltige Anwendungen von dem Entropieausdruck für Gase machen werden, so wollen wir doch schon jetzt wenigstens auf den Formel Ausdruck eingehen, da er uns Gelegenheit gibt, tiefer in das Wesen der Entropie und damit in das des so überaus wichtigen zweiten Hauptsatzes einzudringen. Aus Gl (83a) wissen wir, daß bei einem idealen Gas stets die Gleichung gilt

$$C_{v,i} = M \frac{dT}{dT} \quad \text{bzw.} \quad dU = \frac{C_{v,i} dT}{M}$$

Hier bedeutet  $dU$  die Änderung der Gesamtenergie von 1 g Gas mit  $dT$ . Verstehen wir unter  $dU$  die Änderung der Gesamtenergie von 1 Mol Gas, also den  $M$ -mal größeren Wert, so gilt

$$dU = C_{v,i} dT \quad (83a)$$

Setzen wir dies in Gl (51) ein, indem wir alle Größen auf 1 Mol beziehen<sup>1)</sup>, so bekommen wir

$$dS = \frac{C_{v,i} dT + p dv}{T} = \frac{C_{v,i}}{T} dT + \frac{p}{T} dv$$

Führen wir aus der Gasgleichung endlich statt  $\frac{p}{T}$  den Ausdruck  $\frac{R}{v}$  ein,

<sup>1)</sup> Die Entropie ist natürlich stets paars mit der Masse des Körpers proportional anzunehmen.

so wird

$$dS = \frac{C_{w,v}}{T} \cdot dT + \frac{R}{v} \cdot dv \quad (163)$$

Um aus Gl (163) den Ausdruck für  $S$  zu erhalten, muß man (163) integrieren. Man erhält ein verschiedenes Resultat, je nachdem ob man  $C_v$  als von der Temperatur unabhängig setzt oder nicht.

Wir nehmen zunächst den einfachsten Fall an, daß  $C_v$ , wie z. B. bei den einatomigen Gasen von  $T$  unabhängig ist. Wir bekommen dann durch Integration nach den S 128 gegebenen Regeln

$$S = C_v \ln T + R \ln v + \text{Konst} \quad (164)$$

Die Integrationskonstante stellt, wie man leicht sieht, den Wert von  $S$  für  $T=1$  und  $v=1$  an. Wir können sie weiterhin mit  $S_1$  bezeichnen. Da wir die Entropie eines Gases seiner Masse unter sonst gleichbleibenden Umständen proportional setzen, wird die Entropie von  $n$ -Molen des idealen Gases gegeben sein durch

$$S_n = n C_v \ln T + n R \ln v + n S_1$$

Wir sehen hieraus deutlich, welche Bedeutung die Größe  $v$  hat. Sie bedeutet das Volumen, welches unter den gegebenen Bedingungen des Druckes und der Temperatur 1 Mol des Gases einnimmt und nicht etwa dasjenige von  $n$ -Molen. Statt  $v$  können wir auch die Konzentration, d. h. die Anzahl Mole in der Volumeneinheit einführen, wobei die Beziehung  $C = \frac{1}{v}$  gilt. Statt Gl (164) bekommen wir dann

$$S_{\text{ideal}} = C_v \ln T - R \ln C + S_1 \quad (164a)$$

Die Entropie eines Gasmoles ist also völlig durch seine Temperatur und seine Konzentration festgelegt. Da  $T$  und  $C$  voneinander unabhängige Variable sind, so können sie alle beliebigen Werte in Gl (164a) annehmen.

Für reversibel adiabatische Prozesse können wir sofort eine wichtige Eigenschaft der Entropie feststellen. Nach Gl (31) muß bei diesen Prozessen der Ausdruck  $C_v \ln T - R \ln C$  und somit auch Gl (164a) unverändert bleiben, da  $S_1$  ebenfalls eine Konstante ist. Wir sehen hierdurch, daß der Entropieausdruck (164a) der S 145 aufgestellten allgemeinen Forderung genügt, nach der bei allen reversibel adiabatischen Änderungen eines homogenen Körpers seine Entropie konstant bleiben muß.

Wenn die Größe  $C_v$  eines Gases mit der Temperatur, wie bei den mehratomigen Gasen, variiert, so muß dies natürlich bei der Integration von Gl (163) berücksichtigt werden. Wir wollen dies jetzt nur für den beispielsweise Fall zeigen, daß die S 164 Anmerkung 1 an-

genommene empirische Formel nach steigenden Potenzen von  $T$  für  $C_v$ ,<sup>1)</sup> Wir bekommen dann aus Gl (163)

$$dS = \left( \frac{a}{T} + 2b + 3cT \right) dT + \frac{R}{v} dv$$

Die Integration ergibt

$$S = a \ln T + 2bT + \frac{3c}{2} T^2 + R \ln v + \text{Konst}$$

oder

$$S = 2bT + \frac{3c}{2} T^2 + a \ln T - R \ln U + S_1 \quad (165)$$

Die Ausdrücke für  $S$  bei Zugrundelegung der  $C_v$ -Formeln der Quantentheorie sind durch analoge Integrationen zu erhalten (s. später)

### b) Statistisch-kinetische Ableitung der Entropieformel

Die statistisch-kinetische Auffassung der Entropie, die in der modernen Physik, und zwar besonders in der Strahlungslehre, durch die Untersuchungen M. Plancks großartige Erfolge erzielt hat, stammt von dem genialen Wiener Physiker L. Boltzmann (1844—1906)<sup>2)</sup> Diese Auffassung führt tiefer in den Kern des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie ein, welchen Kern sie in dem Streben der physikalisch-chemischen Gebilde nach einem Zustand größter Wahrscheinlichkeit findet, und zeigt feiner die atomistische Konstitution der Materie als notwendiges Erfordernis zum Verständnis des zweiten Hauptsatzes. Sie stellt also die langgesuchte Verbindung zwischen Atomistik und Thermodynamik dar.

Wenn wir die Entropie eines idealen Gases<sup>3)</sup> statistisch-kinetisch erfassen wollen, müssen wir zunächst den Begriff seiner Zustandswahrscheinlichkeit gewinnen. Wir halten uns an den einfachsten Fall des idealen einatomigen Gases<sup>4)</sup> Wir stellen uns 1 Mol eines idealen einatomigen Gases in einem bestimmten Volumen  $v$  als gegeben vor. Das Gas befinde sich nicht in einem Gleichgewichtszustand, sondern seine

<sup>1)</sup> Wir setzen  $T_0 = 0$

<sup>2)</sup> L. Boltzmann, Wien Ber. **76**, 378 (1877), sowie L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Teil I, S. 38 ff., Leipzig, J. A. Barth 1896

<sup>3)</sup> Analoge Betrachtungen gelten dann allgemein für alle physikalisch-chemischen Gebilde

<sup>4)</sup> Ich verweise hier auf die neben den Boltzmannschen Betrachtungen grundlegenden Ausführungen M. Plancks in seinen Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 1. Aufl., S. 129 ff., Leipzig, J. A. Barth 1906 und 2. Aufl. S. 110—132, Leipzig, J. A. Barth 1913, sowie die in seinen Acht Vorlesungen über theoretische Physik, S. 40—69, Leipzig, S. Hurel 1910

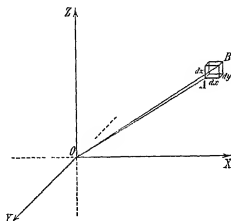


Dichte und Temperatur soll an verschiedenen Stellen des Volumens  $v$  eine verschiedene sein

Vom mechanischen Standpunkt ist der Zustand des Gases in einem gegebenen Augenblick erst dann genau bekannt, wenn man von jedem einzelnen Molekül seine momentane Lage, d. h. seine drei Lagekoordinaten nach der beliebig, aber für alle Moleküle gleich angenommenen Raumachsen, sowie seine momentane Geschwindigkeit, d. h. seine drei momentanen Geschwindigkeitskomponenten nach den gleichen drei Raumachsen kennt. Vom statistisch-kinetischen bzw. thermodynamischen Standpunkt genügt es aber, weniger Zustandsdaten des Gases zu kennen, wie im folgenden kurz auseinander gesetzt sei.

Wir stellen uns das ganze zur Verfügung stehende Volumen  $v$  unseres idealen einatomigen Gases in lauter gleich große, sehr kleine, aber doch endliche Volumelemente oder Raumelementargebiete (Parallelepipede) geteilt vor, deren Größe, wie wir schon jetzt bemerken, nicht willkürlich gewählt werden darf, sondern durch ganz bestimmte Faktoren bedingt wird und später (s. 4. Buch) ermittelt werden wird. In Fig. 53 ist ein einziges solches Volumelement  $dv$  gezeichnet.

Fig. 53



Man sieht in Fig. 53 die drei Raumachsen  $OX$ ,  $OY$ ,  $OZ$  sowie das Parallelepiped, dessen linke, vordere und untere Ecke die Lagekoordinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$  und dessen Seiten die Längen  $dx$ ,  $dy$ ,  $dz$  haben.

Wenn uns der Zustand des Gases im thermodynamischen Sinne gegeben sein soll, müssen wir für jedes Volumelement die Zahl der in ihm vorhandenen Moleküle kennen. Wir wissen dann zwar nicht genau die Lagekoordinaten jedes einzelnen Moleküls, wir wissen aber, wie viele Moleküle Lagekoordinaten zwischen  $x$  und  $x + dx$ ,  $y$  und  $y + dy$  und

$z + dz$  haben, d. h. wie viele Moleküle innerhalb eines bestimmten Koordinatenintervalles liegen. Durch die Kenntnis der Molekülanzahl in jedem Raumelementargebiet ist uns die Dichte des Gases an den verschiedenen Stellen seines Volumens bekannt. Wie man sieht, kommt man zu dem Begriff der Dichte durch eine Mittelwertbildung. Wir haben uns zu denken, daß in jedem Volumelement  $dr$  noch eine außerordentlich große Zahl (viele Millionen) Moleküle vorhanden sind.

Wir bleiben nun vorläufig in einem einzigen, willkürlich herausgegriffenen Volumelement unseres Gases, z. B. dem in Fig. 53 gezeichneten, und untersuchen die in demselben herumstehenden Moleküle auf ihren momentanen Geschwindigkeitszustand. Das Resultat unserer Untersuchung können wir uns durch die uns bereits gelaufene Fig. 42 veranschaulichen, wobei wir jetzt statt der Bezeichnungen  $u, v, w$  die mit  $\xi, \eta, \zeta$  einführen.

Unter den vielen Millionen Molekülen unseres Volumelementes  $dr$  werden die verschiedensten Geschwindigkeiten nach Größe und Richtung vorkommen, d. h. die drei Geschwindigkeitskomponenten jedes einzelnen Moleküls werden alle möglichen Werte zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$  haben. Tragen wir uns wieder für jedes Molekül unseres herausgegriffenen Raumelementes seine drei Geschwindigkeitskomponenten nach den drei Geschwindigkeitsachsen  $O\xi, O\eta, O\zeta$  in unsere Zeichnung (Fig. 42) ein, so stellt der ganze unendliche Raum um  $O$  jetzt eine Geschwindigkeitsmannigfaltigkeit vor, in dem jeder einzelne Raumpunkt einem bestimmten Geschwindigkeitszustand eines Moleküls entspricht. Wir teilen nun, wie früher, diese Geschwindigkeitsmannigfaltigkeit in lauter gleich große, sehr kleine, aber doch endliche Elementargebiete, deren von Gas zu Gas verschieden zu wählende Größe wir noch nicht wissen, aber später (siehe 4. Buch) erfahren werden. Die Geschwindigkeitspunkte aller der Moleküle des Volumelementes  $dr$ , welche Geschwindigkeitskomponenten zwischen  $\xi$  und  $\xi + d\xi, \eta$  und  $\eta + d\eta, \zeta$  und  $\zeta + d\zeta$  haben, liegen innerhalb des in Fig. 42 gezeichneten Parallelepipeds.

Wenn uns der Zustand des Gases im thermodynamischen Sinne gegeben sein soll, müssen wir für jedes Geschwindigkeitselementargebiet  $d\xi, d\eta, d\zeta$  die Zahl der in ihm befindlichen Moleküle wissen. Wir wissen dann wieder nicht genau die Geschwindigkeitskomponenten jedes einzelnen Moleküls in dem Geschwindigkeitselementargebiet, wir wissen aber, wie viele Moleküle Geschwindigkeiten innerhalb eines bestimmten Geschwindigkeitsintervalles haben. Durch die Kenntnis der Molekülanzahlen in jedem Geschwindigkeitselementargebiet innerhalb unseres Volumelementes  $dr$  ist uns dann die Temperatur des Gases innerhalb unseres Raumelementes bekannt. Bei jeder Temperatur, die in dem Raumelementargebiet herrscht, findet ja eine andere Verteilung der

Moleküle auf die Geschwindigkeitselementargebiete statt, bzw durch diese Verteilung ist die Temperatur des Raumelementes  $dr$  gegeben. Auch der Temperaturbegriff beruht auf einer Mittelwertbildung, sein Wert ist erst durch die mittlere kinetische Energie vieler Moleküle gegeben.

Wir warnen nochmals vor der falschen Auffassung von Fig 12. Die Moleküle, deren Geschwindigkeitspunkte innerhalb  $d\xi, dq, d\zeta$  liegen, liegen nicht etwa räumlich nebeneinander. Sie liegen zwar alle in dem für unsere jetzigen Betrachtungen noch sehr großen Raumelement  $dr$ , aber ganz zufällig auf seine einzelnen Raumteile verteilt. Es herrscht ja das fundamentale Prinzip der elementaren Unordnung. Die Moleküle von  $dv$ , die dem Geschwindigkeitselementargebiet  $d\xi, dq, d\zeta$  angehören, sind also ganzlich unregelmäßig über  $dv$  verteilt, und dasselbe gilt für die anderen Geschwindigkeitselementargebiete von  $dr$ . Dieselben Betrachtungen, wie für das willkürlich herausgegriffene  $dt$ , gelten natürlich auch für die anderen Volumelemente.

Wenn wir nunmehr unsere Ausführungen nochmals zusammenfassen, so können wir sagen, der momentane Zustand eines Gases ist uns im thermodynamischen oder statistisch-kinetischen Sinne dann bekannt, wenn wir für jedes Raumelementargebiet  $dv = dx, dy, dz$  die Anzahl der Moleküle in jedem seiner Geschwindigkeitselementargebiete angeben können, oder wenn wir mit anderen Worten sagen können, wie viele Moleküle in jedem beliebigen, kombinierten Raumgeschwindigkeitselementargebiet  $dx, dy, dz, d\xi, dq, d\zeta$  gleichzeitig vorhanden sind. Im mechanischen Sinne dagegen ist uns der momentane Zustand des Gases erst dann bekannt, wenn wir für jedes einzelne Molekül seine momentanen Lagekoordinaten und seine momentanen Geschwindigkeitskomponenten kennen.

Das kombinierte Raumgeschwindigkeitselementargebiet  $dx, dy, dz, d\xi, dq, d\zeta$  werden wir künftighin durch das Symbol  $d\sigma$  bezeichnen. Die Zahl der Gasmoleküle, die in ihm enthalten sind, wird im allgemeinen von Elementargebiet zu Elementargebiet (wir nehmen alle Elementargebiete des Gases als gleich groß an) variieren, so daß wir für diese Zahl schreiben können

$$f(x, y, z, \xi, q, \zeta) d\sigma,$$

wo  $f$  bei bekanntem thermodynamischen Gaszustand eine bekannte Funktion der Lagekoordinaten und Geschwindigkeitskomponenten ist und der Zusatz von  $d\sigma$  nichts anderes besagt, als daß die Zahl der Moleküle des Elementargebietes seiner Größe proportional ist, oder mit anderen Worten, daß

die Funktion  $f$  für  $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$  stetig ist. Summiert man die Zahl der Moleküle über alle im betrachteten Gase vorkommenden Elementargebiete, so erhält man die Gesamtzahl der vorhandenen Moleküle

$$\int f d\sigma = N \quad (166)$$

Wir kommen nunmehr zu dem Begriff der Wahrscheinlichkeit des betrachteten Gaszustandes. Bei unserem thermodynamisch definierten Gaszustand ist zwar festgelegt, wie viele Moleküle in jedem Elementargebiet  $d\sigma$  sich befinden, es ist aber nichts darüber gesagt, welche individuellen Moleküle in jedem einzelnen Gebiet sich befinden. Um die einzelnen Moleküle unterscheiden zu können, denken wir uns jedes mit einer nummerierten Etikette versehen. Es ist dann für unseren thermodynamisch definierten Gaszustand völlig gleichgültig, welche individuellen Moleküle sich in dem einzelnen  $d\sigma$  befinden, wenn nur ihre Anzahl in jedem  $d\sigma$  die vorgeschriebene ist.

Der thermodynamisch definierte Zustand kann also auf eine große Zahl von verschiedenen Arten erzielt werden, und hier liegt der Punkt, wo Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen einsetzen können. Wir wollen, um dies einzusehen, zunächst der Einfachheit halber annehmen, wir hätten insgesamt nur 10 Gasmoleküle und 7 Elementargebiete. In einem bestimmten Moment, der einem bestimmten Gaszustand entspricht, sei die Verteilung der Moleküle auf die Elementargebiete, ihrer Anzahl nach (wir denken uns die Moleküle noch nicht etikettiert), durch folgendes Schema gegeben

Schema I

Nummer des Elementargebietes	1	2	3	4	5	6	7
Zahl der Moleküle in dem oberhalb stehenden Elementargebiet	1	2	0	0	1	4	2

Es befinden sich also im 6. Elementargebiet 4 Moleküle, im 2. je 2, im 1. und 5 je 1 und im 3. und 4. kein Molekül. Denken wir uns nun jedes einzelne Molekül mit einer Etikettennummer versehen, so daß wir die Symbole  $m_1, m_2, m_3$  usw. erhalten, so können wir die durch Schema I verlangte Verteilung z. B. folgendermaßen erzielen

Schema II

Symbol des Moleküls	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_4$	$m_5$	$m_6$	$m_7$	$m_8$	$m_9$	$m_{10}$
Elementargebiet, in dem sich das oberhalb stehende Molekül befindet	6	1	7	5	6	2	2	6	6	7
oder	6	1	7	5	6	2	2	6	7	6
oder	6	1	7	5	6	2	2	7	6	6

Wir müssen jedesmal, wenn wir die vorgeschriebene Verteilungsart verwirklichen wollen, unter die Nummer des Moleküls die Ziffer des Elementargebietes, in dem es sich befinden soll, setzen und beachten,

daß infolge der in Schema I geforderten Verteilungsart das Elementargebiet 6 viermal, das Elementargebiet 7 und 2 zweimal und das Elementargebiet 5 und 1 je einmal vorkommen müssen

Will man nun wissen, auf wieviel verschiedene Arten der von Schema I geforderte Zustand verwirklicht werden kann, so hat man zu bedenken, daß in der zweiten Zeile von Schema II 10 Ziffern stehen, nämlich die Nummern der Elementargebiete, von denen jede einzelne so oft vorkommt, als Moleküle in dem betreffenden Elementargebiet sind, und hat weiter zu beachten, daß die einzelnen untereinander stehenden Verteilungsarten oder Komplexionen durch Veränderung der Ziffernfolge entstehen. Die Zahl der Komplexionen, welche unter Wahrung von Schema I möglich sind, läßt sich nun leicht nach den Regeln der Kombinatorik berechnen.

Hat man  $n$  verschiedene Elemente, die man, wie aus der Kombinatorik<sup>1)</sup> kurz wiederholt sei, in allen möglichen Aufeinanderfolgen hinschreiben will, so ist die Zahl dieser verschiedenen Aufeinanderfolgen oder Permutationen ohne Wiederholung bekanntlich  $n!$ . Denn man kann jedes der  $n$ -Elemente so oft an die erste Stelle setzen, als die übrigen  $(n-1)$ -Elemente sich permutieren lassen. Somit ist die Anzahl der Permutationen ohne Wiederholung für  $n$ -Elemente  $n$  mal so groß als für  $(n-1)$ -Elemente. Für 2 Elemente ist diese Zahl nun  $2 \cdot 1 = 2$ , für 3 somit  $1 \cdot 2 \cdot 3$  und für  $n$ -Elemente

$$1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n = n!$$

Denkt man sich nun nach Bildung der  $n!$ -Permutationen  $\sigma$ -Elemente gleich werdend, so wird jede einzelne der so gebildeten Permutationen mit allen identisch, die sich vorher von ihr nur durch andere Stellungen der gleich gewordenen Elemente unterscheiden. Es kommt daher jetzt jede noch verschiedene Permutation so oft vor, als  $\sigma$ -Elemente Permutationen unter sich gestatten, d. h.  $\sigma!$  mal. Die Anzahl der jetzt noch

verschiedenen Permutationen ist also  $\frac{n!}{\sigma!}$  und wenn unter den  $n$ -Elementen  $\sigma$ -gleiche der einen Art,  $\beta$ -gleiche der zweiten Art,  $\gamma$ -gleiche der dritten Art sich befinden, so ist in Analogie die Anzahl der Permutationen mit Wiederholung

$$\frac{n!}{\sigma! \beta! \gamma!}$$

In obigem Beispiel erhalten wir für die Zahl der Komplexionen, die das Schema I verwirklichen

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Schlomilch's Handbuch d. Mathematik 2. Aufl., Bd. I, S. 197, Leipzig, J. A. Barth 1904.

$$\frac{10!}{1! 2! 0! 0! 1! 4! 2!} = 37800,$$

wenn wir bedenken, daß  $0!$  konventionell gleich 1 zu setzen ist. Es kommt also in den Zähler die Zahl der vorhandenen Moleküle zur Fakultät, und in den Nenner das Produkt der Fakultäten der in den einzelnen Elementargebieten vorhandenen Molekülanzahlen.

In unserem allgemeinen Beispiel ist demnach die Zahl der Komplexionen, die unseren thermodynamisch gegebenen Zustand verwicklichen, gegeben durch

$$\frac{N!}{\Pi (f! \sigma^f)},$$

wenn  $N$  die Gesamtzahl der Gasmoleküle,  $f! \sigma^f$  die Zahl der Moleküle eines Elementargebietes bedeutet, und  $\Pi$  ein Symbol dafür ist, daß das Produkt der Fakultäten der Molekülanzahlen aller Elementargebiete zu bilden ist. Diese Zahl von Komplexionen kann also den thermodynamisch definierten Gaszustand verwicklichen. Dauert dieser Gaszustand längere Zeit an, so hat man sich zu denken, daß unter Wahrung des Verteilungsgesetzes (Schema I) die Moleküle der einzelnen Elementargebiete sich austauschen, der Gaszustand fortwährend durch andere Komplexionen realisiert wird (dynamisches Gleichgewicht).

Boltzmann sieht nun die außerordentlich große Zahl von Komplexionen, durch die ein thermodynamisch definierter Zustand verwicklicht werden kann, als ein Maß für die Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes an. Diese Auffassung leuchtet auch ein, wenn man zwei verschiedene Zustände desselben Gases miteinander vergleicht. Derjenige von ihnen, welcher durch eine größere Zahl von Verteilungsarten der Moleküle auf die Elementargebiete verwicklicht werden kann, wird sich leichter realisieren, wird der wahrscheinlichere sein.

Von dem Begriff der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes kommen wir zu dem seiner Entropie vermittle des Begriffes der elementaren Unordnung, nach dem benachbarte Gasmoleküle ganz verschiedene, zufällig verteilte Geschwindigkeiten besitzen. Wenn man nämlich annimmt, daß die Moleküle der einzelnen elementaren Gebiete elementar geordnet sind, also gesetzmäßige Beziehungen zwischen ihren Lagekoordinaten und Geschwindigkeitskomponenten bestehen, so läßt sich zeigen, daß man in Konflikt mit dem zweiten Hauptsatz gerät. Legt man nämlich den einzelnen Molekülen bestimmte momentane Einzelwerte von Lagekoordinaten und Geschwindigkeitskomponenten bei, die den von dem momentan herrschenden, thermodynamisch definierten Zustand geforderten Mittelwerten genügen, so lassen sich bei elementarer Ordnung der Moleküle aus



*Ludwig Boltzmann*

LUDWIG BOLTZMANN





dem momentanen Zustand die zeitlich darauf folgenden Zustände rein nach den Gesetzen der Mechanik berechnen. Diese zeitlich folgenden Zustände stellen aber dann mit dem zweiten Hauptsatz nicht vertauschliche Vorgänge dar. So würde sich beispielsweise bei elementarer Ordnung der Moleküle aus der Molekülbewegung des momentanen Gaszustandes leicht eine sichtbare Bewegung der ganzen Gasmasse ergeben, sich also Wärme ohne weitere Kompensation in Arbeit umsetzen lassen. Da bei elementarer Ordnung der zweite Hauptsatz nicht gilt, verliert hierbei auch der Begriff der Entropie seinen Sinn. Der Begriff der Entropie und der der elementaren Unordnung sind also eng verknüpft.

Andererseits ist durch den Begriff der elementaren Unordnung erst die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung ermöglicht. Bei der elementaren Unordnung kommen in die betrachteten Vorgänge zahlreiche unkontrollierbare unbestimmte Bestandteile, so daß Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen angewendet werden können, zumal dann die Verteilung der Moleküle auf die einzelnen Elementargebiete als unabhängige Ereignisse angesehen werden können. Da durch den Begriff der elementaren Unordnung sowohl der Begriff der Entropie als der der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes erst ermöglicht wird, liegt es nahe, einen engen Zusammenhang zwischen Entropie und Zustandswahrscheinlichkeit anzunehmen und an Hand der Erfahrung zu prüfen.<sup>1)</sup>

Nennen wir  $W$  die Wahrscheinlichkeit,  $S$  die Entropie eines Systems, so können wir zunächst die allgemeine Gleichung aufstellen

$$S = f(W), \quad (167)$$

wo  $f$  eine unbekannte Funktion andeutet. Haben wir nun zwei voneinander unabhängige Systeme mit den Wahrscheinlichkeiten  $W_1$  und  $W_2$  und fassen wir sie formell zu einem System zusammen, so ist dessen Wahrscheinlichkeit  $W$  nach S. 213

$$W = W_1 \cdot W_2 \quad (168)$$

Sind nun  $S_1$  und  $S_2$  die Einzelentropien der beiden Systeme, so müssen nach Gl. (167) gelten

$$S_1 = f(W_1) \text{ und } S_2 = f(W_2)$$

Nach dem zweiten Hauptsatz (S. 145) ist die Entropie des Gesamtsystems gleich der Summe der Entropien der unabhängigen Bestandteile, so daß gilt

$$S = S_1 + S_2$$

bzw

$$f(W) = f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2) \quad (169)$$

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu insbesondere P. u. T. Ehrenfest, *logarithmische Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik*, Enzyklopädie der mathem. Wissenschaften Bd. IV, 2, II, Heft 6, Leipzig, B. G. Teubner 1912.

Aus Gl (169) läßt sich streng mathematisch zeigen<sup>1)</sup>, daß der einzig mögliche funktionale Zusammenhang zwischen Entropie  $S$  und Zustandswahrscheinlichkeit  $W$  der logarithmische ist, so daß die fundamentale, in der neueren Entwicklung der Physik außerordentlich wichtig gewordene Beziehung allgemein gilt

$$S = k \ln W, \quad (170)$$

wo  $k$  ein für alle beliebigen Systeme gleicher, universeller Proportionalitätsfaktor ist. Unter  $W$  in Gl (170) haben wir die oben erläuterte Zustandswahrscheinlichkeit zu verstehen. Wenn wir für  $d\sigma$ , das Zustandselementargebiet, eine bestimmte sehr kleine, von System zu System variiierende Größe annehmen<sup>2)</sup>, so ist die Größe  $W$  als Zahl der Komplexionen, die einen bestimmten Zustand verwirklichen, stets eine endliche positive Zahl, die nicht kleiner als 1 werden kann. Nach dieser Auffassung (Gl 170) muß dann auch die Entropie  $S$  stets eine bestimmte positive Zahl sein, die im Grenzfall ( $W=1$ ) den Wert Null annimmt. Es ist zu beachten, daß  $W$  nicht dasselbe wie die mathematisch definierte Wahrscheinlichkeit  $\left(\frac{g}{m}\right)$ , die stets ein echter Bruch ist, bedeutet,

sondern daß die thermodynamische Wahrscheinlichkeit<sup>3)</sup>  $W$  als Zahl der Komplexionen, die einen gegebenen Zustand verwirklichen, bloß gleich dem Zahlen  $g$  ist, aber jedenfalls der mathematischen Wahrscheinlichkeit proportional geht. Man sieht auch leicht, daß Gl (168) ebenso für die thermodynamische als mathematische Wahrscheinlichkeit gilt. — Von Gl (170) aus erscheint das Streben der physikalisch-chemischen Gebilde nach einem Zustand möglichst großer Entropie als ein Streben nach einem Zustand möglichst großer Wahrscheinlichkeit.

Wir kehren nunmehr wieder zu unserem Beispiel eines idealen einatomigen Gases zurück, von dem wir ein Mol ( $N$  einzelne Moleküle) den Betrachtungen zugrunde legen. Die Wahrscheinlichkeit  $W$  seines Zustandes war gegeben durch

$$W = \frac{N!}{\prod (f d\sigma^i)}, \quad (171)$$

seine Entropie also nach Gl (170) durch

$$S = k \ln W = k \ln N! - k \sum \ln (f d\sigma^i), \quad (172)$$

wo die Summe  $\Sigma$  über alle Elementargebiete des Gases zu nehmen ist

<sup>1)</sup> Siehe M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., S. 117.

<sup>2)</sup> In dieser Annahme steckt der Kern der Quantentheorie (s. später).

<sup>3)</sup> Siehe M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 2. Aufl., S. 118.

Da in Gl (171) nur die Fakultäten der Molekulanzahlen solcher Elementargebiete, in denen viele Moleküle vorhanden sind<sup>1)</sup>, eine Rolle spielen, während die von Elementargebieten kleiner Molekulzahl daneben zu vernachlässigen sind, so kann man die für Fakultäten großer Zahlen gültige de Moivre-Stirlingsche Näherungsformel<sup>2)</sup>

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

zur weiteren Behandlung von Gl (171) anwenden. Man erhält dann

$$\ln N! = N(\ln N - 1) \text{ und } \ln(f d\sigma)! = f d\sigma(\ln(f d\sigma) - 1)$$

In Gl (172) eingeführt, gibt dies

$$\begin{aligned} S &= k N \ln N - k N - k \Sigma f d\sigma [\ln(f d\sigma) - 1] = \\ &= k N \ln N - k N - k \Sigma [f (\ln f) d\sigma + f d\sigma \ln d\sigma - f d\sigma] \end{aligned}$$

Führt man statt des Summenzeichens das Integralzeichen ein<sup>3)</sup> und berücksichtigt Gl (166), so wird weiter

$$\begin{aligned} S &= k N \ln N - k N - k \int f (\ln f) d\sigma - k \ln d\sigma \int f d\sigma + k \int f d\sigma = \\ &= k N \ln N - k N - k \int f (\ln f) d\sigma - k N \ln d\sigma + k N = \\ &= k N \ln N - k \int f (\ln f) d\sigma - k N \ln d\sigma \end{aligned} \quad (173)$$

Die Gl (173) gilt für jeden beliebigen Zustand unseres idealen einatomigen Gases.

Betrachtet man aber jetzt nicht mehr einen beliebigen Zustand des idealen einatomigen Gases, sondern einen Gleichgewichtszustand, so kann man für diesen Fall zunächst die Form der Funktion  $f$  ermitteln. Sind die  $N$  Gas-moleküle im Volumen  $v$  und besitzen sie im Gleichgewichtszustande die Energie  $U$ , so muß dem Gase wegen des Gleichgewichtszustandes eine maximale Entropie (siehe S 151), bzw in Boltzmann'schem Sinne eine maximale Wahrscheinlichkeit zukommen. Nimmt man also von dem Gleichgewichtszustand aus, bei konstantem  $N$ ,  $v$ ,  $U$ , eine virtuelle Verschiebung vor, die in nichts anderem als einer Änderung des Verteilungsgesetzes  $f$  der Moleküle auf die Elementargebiete bestehen kann, so muß die dadurch herbeigeführte Variation von  $S$  gleich Null sein. Es ist also

$$\delta S = 0$$

Variieren wir Gl (173) nach  $f$ , so erhalten wir

$$\delta S = -k \int (\ln f + 1) \delta f d\sigma = 0,$$

<sup>1)</sup> Es ist zu beachten, daß 30! schon eine 32stellige Zahl ist.

<sup>2)</sup> Vgl E. Gruber, Wahrscheinlichkeitsrechnung, 1. Aufl. S 19-23, Leipzig, B. G. Teubner 1903.

<sup>3)</sup> Man kann dies bei der Kleinheit von  $d\sigma$  tun.

wo man noch  $-k$  weglassen kann, so daß sich ergibt

$$\int \ln f \delta f d\sigma + \int \delta f d\sigma = 0$$

Nun muß aber, da die Zahl der Moleküle  $N$  des Gases konstant ist und  $N = \int f d\sigma$  ist, gelten

$$\int \delta f d\sigma = 0$$

und somit auch

$$\int \ln f \delta f d\sigma = 0 \quad (174)$$

Die Gesamtenergie des idealen einatomigen Gases, die wir als konstant betrachten, ist nun gegeben durch den Ausdruck

$$U = \frac{m}{2} \int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) f d\sigma, \quad (175)$$

da durch die Summe der kinetischen Energien aller einzelnen Moleküle  $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$  ist ja gleich  $c^2$ , dem Quadrat der Geschwindigkeit der Moleküle eines jeweiligen Elementargebietes, und  $f d\sigma$  ist die Zahl der Moleküle in diesem Gebiet. Da  $U$  nun konstant sein soll, so gibt eine Variation von Gl (175) nach  $f$  den Wert Null

$$\delta U = \frac{m}{2} \int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \delta f d\sigma = 0,$$

wo man wieder  $\frac{m}{2}$  fortlassen kann, so daß man erhält

$$\int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \delta f d\sigma = 0 \quad (176)$$

Multiplizieren wir Gl (176) mit einer Konstanten  $\beta$  und addieren Gl (175) und (174), so erhalten wir

$$\int [\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \ln f] \delta f d\sigma = 0 \quad (177)$$

Die hinreichende und notwendige Bedingung hierfür ist die, daß

$$\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \ln f = \text{Konst} = \ln \gamma \quad (178)$$

ist, wo  $\gamma$  eine Konstante ist. Denn dann erhält man aus (177)

$$\text{Konst} \int \delta f d\sigma = 0$$

eine Gleichung, die wegen  $\int \delta f d\sigma = 0$  bei jeder Variation  $\delta f$  erfüllt ist.

Aus der für das Gleichgewicht notwendigen Gl (178) folgt als Form der Funktion  $f$

$$f = \gamma e^{-\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \quad (179)$$

Die Funktion  $f$  ist, wie ersichtlich, nur mehr von  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ , nicht aber von  $x$ ,  $y$ ,  $z$  abhängig. Dies ist auch einleuchtend, da im Gleich-

gewichtszustand die Verteilungsfunktion nicht mehr vom Orte im Gas abhängig sein kann, sondern an allen Punkten des Gases gleiche Verhältnisse herrschen müssen. In Gl (179), deren Konstanten  $\beta$  und  $\gamma$  wir jetzt ermitteln wollen, steckt, wie zu vermuten ist, das Maxwell'sche Verteilungsgesetz.

Zur Ermittlung von  $\beta$  und  $\gamma$  haben wir zunächst die Gleichung<sup>1)</sup>

$$N = \int f d\sigma = \int f e^{-\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\sigma$$

oder, wenn man den Wert von  $d\sigma$  einsetzt

$$N = \iiint \iiint f e^{-\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta dx dy dz$$

Nun ist aber<sup>2)</sup>

$$\iiint dx dy dz = v,$$

und da weiter die Summation bezüglich  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  über alle Werte von  $-\infty$  bis  $+\infty$  zu erstrecken ist, so bekommt man

$$N = v \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta \quad (180a)$$

Zur Auswertung dieses dreifachen Integrals führen wir ganz analog S 218 räumliche Polarkoordinaten ein, indem wir setzen

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = c^2 \text{ und } d\xi d\eta d\zeta = c^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

Das dreifache Integral nimmt dadurch die folgende Gestalt an

$$N = v \gamma \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-\beta c^2} c^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

Die Integration nach  $\varphi$  und  $\vartheta$  ergibt, wie früher

$$N = 4\pi v \gamma \int_0^\infty e^{-\beta c^2} c^2 dr$$

Dieses Integral haben wir bereits S 227 (Gl 127) gelöst, so daß wir unter Beachtung der analogen Rolle von  $\beta$  und der früheren Größe  $\frac{1}{\gamma^2}$  (Gl 127) weiter bekommen

$$N = 4\pi v \gamma \frac{1}{4\beta^{3/2}} = v \left( \frac{\pi}{\beta} \right)^{3/2} \quad (180b)$$

Andererseits kann man auch in die Energiegleichung (175) den Wert von  $f$  aus Gl (179) einsetzen und erhält dann

<sup>1)</sup> Betreffs der Regeln zur Ermittlung mehrfacher Integrale, die nicht zu erfassen sind, vgl H A Lorentz, Lehrbuch d. Diff- u. Integralrechnung, 2. Aufl., S 351, 353, 357, 379 u. 387.

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{m}{2} \int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) f d\sigma = \\
 &= \frac{m}{2} \iiint \int \int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) e^{-\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta d\sigma = \\
 &= \frac{m}{2} \int \int \int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) e^{-\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta \quad (181a)
 \end{aligned}$$

Führen wir hier wieder räumliche Polarkoordinaten ein, so bekommen wir

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{m}{2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} c^2 e^{-\beta c^2} c^2 dc \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \\
 &= 2\pi m \int_0^\infty e^{-\beta c^2} c^4 dc
 \end{aligned}$$

Auch dieses Integral haben wir bereits S 227 (Gl 125) gelöst und bekommen sonach

$$U = 2\pi m \int_0^\infty \frac{3}{8\beta^{3/2}} e^{-\beta c^2} c^4 dc = \frac{3}{4} \frac{m \gamma r}{\beta} \left( \frac{\pi}{\beta} \right)^{3/2} \quad (181b)$$

Aus den Gleichungen (180b) und (181b) ergeben sich die Werte von  $\beta$  und  $\gamma$  zu

$$\beta = \frac{3mN}{4U} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{N}{v} \left( \frac{3mN}{4\pi U} \right)^{3/2}. \quad (182)$$

Setzt man die Werte von  $\beta$  und  $\gamma$  aus Gl (182) in die Gl (179) ein, so kann man leicht nachweisen, daß die dann resultierende Gleichung identisch mit Gl (117) wird, die das Maxwell'sche Verteilungsgesetz darstellt<sup>1)</sup>

Wir können nunmehr auch die Werte der Entropie des idealen einatomigen Gases für den Gleichgewichtszustand, d. h. für gleiche Temperatur und Dichte an allen Stellen des Gases ermitteln. Zu diesem Zwecke haben wir nur den Wert für  $f$  aus Gl (179) und für  $\beta$  und  $\gamma$  aus Gl (182) in die allgemeine Entropiegleichung (173) einzusetzen. Wir erhalten so:

$$\begin{aligned}
 S &= kN \ln N - kN \ln d\sigma - k \int f (\ln f) d\sigma = \\
 &= kN \ln N - kN \ln d\sigma - k \int e^{-\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \{ \ln \gamma - \beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \} d\sigma = \\
 &= kN \ln N - kN \ln d\sigma - k v \int_{-\infty}^{+\infty} \int \int \gamma e^{-\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \\
 &\quad [\ln \gamma - \beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)] d\xi d\eta d\zeta =
 \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu K. Jellinek, Physikalische Chemie der Gasreaktionen, S 177 f

$$\begin{aligned}
&= k N \ln N - k N \ln d\sigma - k v \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma (\ln \gamma) e^{-\beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta + \\
&\quad + k v \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma e^{-\beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) d\xi d\eta d\zeta \quad (183)
\end{aligned}$$

Nun ist aber

$$\begin{aligned}
&- k v \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma (\ln \gamma) e^{-\beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta = \\
&= - k v \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma e^{-\beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta
\end{aligned}$$

Durch Berücksichtigung von Gl (180 a) und (180 b) erhält man

$$\begin{aligned}
&- k v \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma (\ln \gamma) e^{-\beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta = \\
&= - k v \gamma \ln \gamma \left( \frac{\pi}{\beta} \right)^{3/2} = - k N \ln \gamma
\end{aligned}$$

Das zweite Integral von Gl (183) wird unter Berücksichtigung von Gl (180 b), (181 a) und (181 b)

$$\begin{aligned}
&+ k v \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma e^{-\beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) d\xi d\eta d\zeta = \\
&= \gamma \beta k v \frac{3}{2\beta} \left( \frac{\pi}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{3}{2} k N
\end{aligned}$$

Somit wird Gl (183)

$$S = k N \ln N - k N \ln d\sigma - k N \ln \gamma + \frac{3}{2} k N$$

Setzt man noch den Wert von  $\gamma$  (Gl 182) ein, so erhält man

$$\begin{aligned}
S &= k N \ln N - k N \ln d\sigma - k N \ln N + k N \ln v - \frac{3}{2} k N \ln \frac{3 m N}{4 \pi} + \\
&\quad + \frac{3}{2} k N \ln U + \frac{3}{2} k N = \\
&= \frac{3}{2} k N \ln U + k N \ln v + \frac{3}{2} k N \left( 1 - \ln \frac{3 m N}{4 \pi} \right) - \\
&\quad - k N \ln d\sigma \quad (184)
\end{aligned}$$

In dieser Gleichung sind die zwei letzten Glieder bei gegebener Gasmasse konstant, so daß wir auch schreiben können

$$S = \frac{3}{2} k N \ln U + k N \ln v + \text{Konst} \quad (185)$$

Zu außerordentlich wichtigen Resultaten gelangen wir nun nach M. Planck<sup>1)</sup>, wenn wir den aus statistisch-kinetischen Betrachtungen für die Entropie gewonnenen Ausdruck (185) mit dem rein thermodynamischen für jeden beliebigen physikalisch und chemisch homogenen Körper gültigen Entropieausdruck identifizieren, dessen Differential durch die Gl (51)

$$dS = \frac{dU + p dv}{T}$$

dargestellt wird. Aus dieser letzten Gleichung folgen, wie wir S. 157 sahen, die Gl (71) und (72)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v = \frac{1}{T} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U = \frac{p}{T}$$

Bilden wir diese partiellen Differentialquotienten aus Gl (185), so bekommen wir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v = \frac{1}{T} = \frac{3/2 k N}{U} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U = \frac{p}{T} = \frac{k N}{v}$$

Hieraus folgen die beiden wichtigen Gleichungen

$$U = \frac{3}{2} k N T \quad (186) \quad \text{und} \quad p v = k N T \quad (187)$$

Die Gl (187) stellt nichts anderes als die allgemeine Gasgleichung dar, wenn man noch

$$k N = R' \quad (188)$$

setzt. Es ist sehr bemerkenswert, daß es auf diese Weise M. Planck gelungen ist, das allgemeine Gasgesetz aus statistisch-kinetischen und thermodynamischen Betrachtungen abzuleiten. Wenn wir für die ganzen statistisch-kinetischen Betrachtungen das CGS-System zugrunde legen, so ist  $R'$  in Gl (188)

gleich  $831 \cdot 10^5 \frac{\text{Erg}}{\text{Grad}}$  (Gl 10b) zu setzen. Aus der bei Konstanz der Molekularwärme  $C_v$  folgenden Beziehung<sup>2)</sup>

$$U = C_v T \quad (189)$$

und Gl (186) und (188) folgt endlich

$$C_v = \frac{3}{2} k N = \frac{3}{2} R' \quad (190)$$

Wir erhalten so den richtigen Wert für die Molekularwärme des einatomigen Gases, die in Gl (190) im absoluten Maß ausgedrückt ist.

<sup>1)</sup> M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 1. Aufl., S. 14b, 2. Aufl., S. 128.

<sup>2)</sup> Die innere Energie  $U_0$  der ruhenden Gasmoleküle (Energie der Gasmoleküle beim absoluten Nullpunkt) ist oben, Gl (175) u. (189), gleich Null gesetzt.



Wir setzen nunmehr in Gl (184) die Gl (186), (188) und (190) ein und gehen vom absoluten Maßsystem (Big) zum kalorischen (Kalorie) über. Nennen wir  $A$  das mechanische Wärmeäquivalent

$$\left[ A = 419 \cdot 10^5 \frac{\text{Erg}}{\text{Grad}} \text{ (S 63)} \right],$$

so bekommen wir

$$S' = \frac{S}{A} = C_0 \ln T + R \ln v + C_0 \left[ 1 + \ln \left( \frac{4\pi}{3mN} \cdot \frac{3}{2} R' \right) \right] - R \ln d\sigma \quad (191)$$

In Gl (191) ist  $C_0$  und  $R$ , wie gesagt, im kalorischen Maß zu nehmen. Bedenken wir, daß  $mN$  gleich dem Molekulargewicht  $M$  des Gases ist und vergleichen den Ausdruck (191) mit (164a), so sehen wir die Identität beider Ausdrücke, wenn wir noch setzen

$$S_1 = C_0 \left[ 1 + \ln \left( \frac{2\pi R'}{M} \right) \right] - R \ln d\sigma = R \left[ \frac{3}{2} + \ln \left( \left( \frac{2\pi R'}{M} \right)^{3/2} \frac{1}{d\sigma} \right) \right], \quad (192)$$

in welchem Ausdruck beiderseits nur Konstanten vorkommen.

Betreffs der Konsequenzen, die aus diesem Werte der Entropiekonstanten  $S_1$  folgen, sowie betreffs des Elementargebietes  $d\sigma$  muß auf das 4. Buch verwiesen werden<sup>1)</sup>. Betreffs der Entropieformeln zweiatomiger und mehratomiger Gase und ihrer statistisch-kinetischen Ableitungen sei auf die Arbeiten O. Sackurs verwiesen<sup>1)</sup>.

Aus den vorstehenden Erörterungen geht jedenfalls hervor, daß es möglich ist, die Entropie statistisch-kinetisch zu deuten und hierbei mit der Thermodynamik völlige Übereinstimmung zu erzielen. Die folgenden Ausführungen zeigen nun, wie wir durch diese statistisch-kinetische Auffassung der Entropie den Kern des zweiten Hauptsatzes erfassen können.

### c) Der Kern des zweiten Hauptsatzes

Wir haben gesehen, daß zwischen dem bisher (S 100 ff.) als Kern des zweiten Hauptsatzes hingestellten Satz der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art und dem Begriff bzw. der Existenz von irreversiblen Prozessen (S 122), sowie dem Prinzip von der Vermehrung der Entropie (S 146) ein inniger Zusammenhang besteht. Wir haben gezeigt (S 122), daß aus der Unmöglichkeit einer periodisch wirkenden Maschine, die Wärme der Umgebung in Arbeit verwandelt, ohne sonstige Änderungen zu hinterlassen, mit Notwendigkeit folgt, daß es in einem

<sup>1)</sup> Doch sei schon jetzt hingewiesen auf die sehr interessanten Arbeiten O. Sackurs, Ann d. Phys. (4), **34**, 455–468 (1911), (4), **36**, 958–980 (1911), Neinst. Festschrift, 405–423, Halle a. S., W. Knapp 1912. Verh. d. D. Physik. Ges. **14**, 951–959 (1912). Ann d. Phys. (4), **40**, 67–106 (1913). Jahresber. d. Schles. Ges. f. Vaterl. Kultur, 1913.

abgeschlossenen System irreversible Vorgänge gibt, d. h. solche, die nicht rückgängig gemacht werden können, ohne daß außerhalb des Systems Änderungen hinterbleiben, und daß weiter bei jedem irreversiblen Vorgang in dem abgeschlossenen System dessen Entropie wächst.

In unseren bisherigen Gedankengängen sind aber noch gewisse Unklarheiten oder Schwierigkeiten vorhanden, die jetzt aufgedeckt werden sollen. Da wir bestrebt sind, in der Thermodynamik als der mechanischen Wärmetheorie die Wärmeerscheinungen auf mechanische Erscheinungen zurückzuführen, und da alle mechanischen Erscheinungen ihrer Natur nach völlig reversibel sind, so entsteht die Schwierigkeit, die irreversiblen Prozesse der Thermodynamik auf reversible zurückzuführen, d. h. sie aus ihnen zu erklären. Dies ist das erste zu lösende Problem.

Die zweite Schwierigkeit besteht darin, daß wir die ganzen thermodynamischen Gedankengänge auf die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art basieren haben, d. h. sozusagen von dem Stande der menschlichen Technik abhängig gemacht haben. Doch da die zahlreichsten aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gezogenen Schlussfolgerungen mit der Erfahrung übereinstimmende Gesetzmäßigkeiten ergeben, so ist an einer naturgesetzlichen Basis derselben nicht zu zweifeln.

Diese angeführten Probleme gelöst zu haben, ist das große Verdienst L. Boltzmanns. Die wesentlichen Punkte dieser Lösung sind von M. Planck<sup>1)</sup> ausführlich erörtert worden und sollen hier in Kürze wiedergegeben werden.

Der erste wesentliche Punkt ist der, daß Boltzmann, wie bereits erwähnt, den Begriff der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes geschaffen hat und ihn mit dem Begriff der Entropie in Beziehung gesetzt hat. Die Wahrscheinlichkeit des Zustandes eines Körpers wird nach der Boltzmannschen Definition gemessen durch die Zahl der Komplexionen, durch die der Zustand verwirklicht werden kann. Das Prinzip der Vermehrung der Entropie für ein abgeschlossenes System erscheint von diesem Standpunkt aus als das Prinzip der Vermehrung seiner Wahrscheinlichkeit, nach dem das abgeschlossene System in der Natur aus einem Zustand geringerer Wahrscheinlichkeit in einen solchen größerer übergeht.

<sup>1)</sup> M. Planck, Acht Vorlesungen über theoretische Physik, S. 40—58, Leipzig, 8. Hefel 1910, siehe auch P. u. T. Ehrenfest, Mechanik der aus sehr zahlreichen diskreten Teilen bestehenden Systeme (Das Eingreifen der Wahrscheinlichkeitsrechnung) in Enzyklopädie d. mathem. Wiss. Bd. IV, 2, II, Heft 6, Leipzig u. Berlin: B. G. Teubner 1912 und H. Witte, Mechanische Modelle zum zweiten Wärmehauptsatz, Phys. Zs. 11, 1007—1014 (1910) mit anschließender Diskussion.

Man sieht ohne weiteres ein, daß für diese Auffassung der Entropie als einer Wahrscheinlichkeitsgröße zwei wesentliche weitere Punkte notwendige Vorbedingungen bilden, nämlich die, daß die Materie eine atomistische Konstitution besitzt und daß die vielen Atome, aus denen experimentell gehandhabte Massen bestehen, alle untereinander gleich sind. Ohne diese beiden Punkte ist der Begriff der Komplexionen nicht anwendbar. Ein vierter, außerordentlich wesentlicher Punkt liegt endlich in der Annahme, daß die atomistisch konstituierte Materie sich im Zustande elementarer Unordnung befinde. Die Wichtigkeit dieses bereits (S 211 und S 272) gestreiften Punktes kann man nur fassen, wenn man zwei Begriffe, den eines Makrozustandes und eines Mikrozustandes, schafft auseinanderhält.

Der Zustand eines physikalischen Gebildes, z. B. eines Gases, kann nach M. Planck nur definiert werden als der Inbegriff aller derjenigen physikalischen Größen, durch deren augenblickliche Werte auch die zeitlichen Änderungen dieser Werte, bei gegebenen festen Bedingungen des Gebildes (z. B. konstanter Masse oder konstanter Energie usw.), eindeutig bestimmt sind. Demnach ist der Mikrozustand oder mechanische Zustand einer einatomigen Gasmasse, der auch die einzelnen Atome = Moleküle ins Auge faßt, definiert, wenn für jedes einzelne Atom die drei Lagekoordinaten und die drei Geschwindigkeitskomponenten gegeben sind. Hiermit ist der zeitliche Verlauf dessen, was sich nach diesem Zustand in der abgeschlossenen Gasmasse abspielen wird, bis auf die Bewegung jedes einzelnen Atoms genau, eindeutig bestimmt.

Der Makrozustand oder Zustand im thermodynamischen Sinne ist schon bestimmt, wenn an jeder Stelle des im ganzen ruhend gedachten Gases die Dichtigkeit und die Temperatur gegeben sind. Denn dann sind die thermodynamischen Vorgänge, die in dem abgeschlossenen Gase sich abspielen können, eindeutig festgelegt. Die den Makrozustand des Gases bestimmenden Größen ergeben sich als Mittelwerte aus den Lagekoordinaten und Geschwindigkeitskomponenten der einzelnen Atome und legen deren Bewegungen nicht eindeutig fest. Es lassen sich vielmehr für jeden im thermodynamischen Sinne festgelegten Makrozustand sehr viele verschiedene Arten Mikrozustände (verschiedene Verteilungen von Lagekoordinaten und Geschwindigkeitskomponenten auf die einzelnen Atome) angeben, die alle mit den von dem Makrozustand geforderten Mittelwerten übereinstimmen. Berechnet man nun für jeden einzelnen solchen Mikrozustand, der zu dem gegebenen Makrozustand gehört, die aus ersterem nach den Gesetzen der Mechanik zeitlich folgenden Bewegungen der einzelnen Atome und die sich daraus zeitlich ergebenden Mittelwerte im Sinne des Makrozustandes, so ergeben alle die verschiedenen Arten Mikrozustände zwar im Detail für jedes einzelne Atom

verschiedene Bewegungen, dagegen Mittelwerte, deren zeitliche Änderungen genau den von der Thermodynamik geforderten Makrovergang ergeben, aber nur unter der Voraussetzung, daß elementare Unordnung in dem Atomhaufen herrscht, d. h. daß benachbarte Atome keinerlei Gesetzmäßigkeiten zeigen.

Betrachtet man jedoch Mikrozustände, die zu dem gleichen Makrozustand gehören, aber elementar geordnet sind, und berechnet für jedes einzelne Atom aus den Mikrozuständen nach den Gesetzen der Mechanik die Bewegung bzw. die aus dieser zeitlich folgenden Mittelwerte, also den Makrovergang, so entspricht dieser der Thermodynamik nicht. Wir können uns dies leicht an einem Beispiel klarmachen<sup>1)</sup>. Haben wir in einem Würfel eine bestimmte Gasmasse von bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur, so wird der so für einen gegebenen Moment definierte Makrozustand durch vielerlei Mikrozustände verwickelt werden können. Wenn wir die Moleküle in den momentanen Mikrozuständen elementar ungeordnet annehmen, so wird dieser Zustand gleichen Druckes auf alle sechs Seitenflächen des Würfels entsprechend der Thermodynamik sich aus allen diesen Mikrozuständen mechanisch für unbegrenzte Zeit ergeben. So wie wir aber elementare Ordnung für die momentanen Mikrozustände annehmen, z. B. daß sich die Moleküle vorzugsweise so stoßen, daß sie sich infolge des Stoßes vorzugsweise in vertikaler Richtung weiterbewegen, wird die mechanische Weiterverfolgung der verschiedenen mit dem anfänglichen Makrozustand verträglichen Mikrozustände bald endliche Druckdifferenzen zwischen der Ober- und Unterfläche des Würfels einerseits und den Seitenflächen andererseits ergeben, was der Thermodynamik widerspricht. Man kann auch die Wahrscheinlichkeit solcher elementar geordneter Mikrozustände bzw. der aus ihnen folgenden Vorgänge im Verhältnis zu den ungeordneten ermitteln und zeigen, daß sie außerordentlich gering ist, daher kann man auch sagen, daß die in der Natur vorkommenden Warmezustände keine solchen elementar geordneten Mikrozustände sind. Die analogen Betrachtungen gelten für den Fall, daß man ein Gas, das zuerst nur den Raum  $A$  einnahm, in den evakuierten Raum  $B$  durch Wegziehen einer Klappe stürzen läßt. Zieht man für den momentanen Makrozustand des Gases im Raum  $A + B$  alle möglichen Mikrozustände in Betracht, die ihm entsprechen, so werden solche mit elementarer Unordnung stets gleichmäßige Erfüllung des ganzen Raumes durch das Gas bei ihrer mechanischen Durchführung ergeben. Nimmt man aber

<sup>1)</sup> Vgl. O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik Bd. III, S. 458 und I. D. van der Waals jun., Die statistische Naturanschauung, Phys. ZS. 4, 508 bis 514 (1903). Siehe auch L. Natanson, Zs. f. phys. Chem. 16, 289 (1895), 21, 193 (1896). Phil. Mag. (5), 39, 455 (1899), 41, 385 (1896).

für den momentanen Makrozustand in  $AB$  elementar geordnete Mikrozustände an, z. B. daß sich die Moleküle vorzugsweise in der Richtung von  $B$  nach  $A$  bewegen, so würden solche Zustände bei ihrer mechanischen Durchführung bald merkliche Konzentrationsverschiedenheiten in  $A$  und  $B$  ergeben, was der Thermodynamik widerspricht. Wieder ist die Wahrscheinlichkeit solcher geordneten Mikrozustände im Verhältnis zu den ungeordneten außerordentlich gering, so daß wir wieder elementare Unordnung für die in der Natur auftretenden Warmezustände annehmen müssen.

Wir sehen also, daß wir für ein aus atomistisch konstituierter Materie bestehendes, sich selbst überlassenes, d. h. dem Einfluß willensbegabter Wesen entzogenes System, dessen lauter gleichartige Atome sich in elementarer Unordnung befinden, den Satz aussprechen können, daß sich die aus den Bestimmungstücken der Einzelatome in bestimmter Weise gebildeten Mittelwerte, die den Makrozustand definieren, stets so zeitlich verändern müssen, daß das System aus einem Zustand geringerer Wahrscheinlichkeit (kleinere Zahl der Komplexionen) in einen solchen größerer Wahrscheinlichkeit (größere Zahl der Komplexionen) übergeht.

Auf diese Weise erkennt man also, daß die Bewegung jedes einzelnen Atoms als mechanischer Vorgang völlig reversibel ist und sich auch für das einzelne Atom dieselben Bewegungen im umgekehrten Sinne des ofteten wiederholen werden, daß aber für die Mittelwerte ohne Widerspruch mit der Mechanik eine Umkehr nicht möglich ist, sondern ihr einsinniger Verlauf bei angenommener elementarer Unordnung der Atome sich mechanisch konstruieren läßt.

Wir haben von diesem Standpunkt aus auch eine neue Basis für die Thermodynamik gewonnen. Wir können nunmehr den Kern des zweiten Hauptsatzes dahin aussprechen, daß in einem abgeschlossenen System niemals Änderungen eintreten, die zu Zuständen geringerer Wahrscheinlichkeit im Boltzmannschen Sinne führen, als sie dem Anfangszustand zu eigen war. Überall da, wo wir in unseren Beweisführungen sagten, dieser Vorgang ist unmöglich, weil er im Grunde auf die Konstruktion eines Perpetuum mobile zweiter Art hinauskommt, müssen wir jetzt sagen, der Vorgang ist unmöglich, weil er das Übergehen eines abgeschlossenen Systems von einem Zustand größerer Wahrscheinlichkeit in einen Zustand kleinerer Wahrscheinlichkeit bedeutet. In der Definition der Basis der Thermodynamik spielt also der Stand der menschlichen Technik keine Rolle mehr.<sup>1)</sup> Von unserem jetzigen

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu M. v. Smoluchowski, Experimentell nachweisbare der üblichen Thermodynamik widersprechende Molekularphänomene, Phys. Zs. 13, 1069 bis 1080 (1912), mit anschließender Diskussion.

Standpunkt sehen wir ohne weiteres, daß es sehr wohl möglich sein konnte, die ungeordnete Molekularbewegung in geordnete Molekularbewegung, d. h. in mechanische Arbeit zu verwandeln, also ein Perpetuum mobile zweiten Art zu konstruieren, ohne mit dem zweiten Hauptsatz in Konflikt zu geraten<sup>1)</sup> Denn dieser bezieht sich nur auf die zeitlichen Veränderungen gewisser aus den Atombewegungen gewonnener Mittelwerte in einem abgeschlossenen, sich selbst überlassenen System, sagt aber über die Unmöglichkeit einer Maschine, die auf Vorgänge von molekularer Größenordnung anspricht, nichts aus. Eine maschinelle Vorrichtung, die nur auf Mittelwerte von Atom- oder Molekularbewegungen reagiert, ist jedoch auch nach unserer jetzigen Auffassung des zweiten Hauptsatzes zur Umwandlung von ungeordneter Molekularbewegung in geordnete untauglich.

Es ist nunmehr auch klar, daß man ohne elementar ungeordnete Mikrozustände nicht von Entropie (Wahrscheinlichkeit des Makrozustandes, Zahl der Komplexionen) sprechen kann und daß man ebenso wenig bei nur 100 Atomen, auch wenn dieselben elementar ungeordnet sind, eine Entropie angeben kann, weil durch dieselben noch kein Makrozustand definiert ist. Erst wenn so viele Atome vorhanden sind, daß man bestimmte Mittelwerte bilden kann, kann man ihnen Entropie zuschreiben und auf sie das Prinzip der Vermehrung der Entropie anwenden.

Auch von dem Temperaturbegriff kann in irgendeinem Gebilde nur die Rede sein, wenn in diesem elementare Unordnung vorhanden ist und es aus so vielen Atomen (oder diesen analogen Größen) besteht, daß Mittelwerte gebildet werden können<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Hierüber war sich schon J. Cl. Maxwell völlig im klaren. Siehe J. Cl. Maxwell, *Theorie der Wärme*, 4. Aufl., deutsch von F. Anebach, S. 821, Breslau, Marschke u. Berndt 1877.

<sup>2)</sup> Es soll nochmals deutlich betont werden, daß der Entropiesatz, soweit wir aus Erfahrung wissen, nur für abgeschlossene physikalisch-chemische Systeme gilt. Die Erweiterungen dieses Satzes betreffend die ganze physikalisch-chemische Welt oder die Lebewesen oder endlich gar die geistigen Erscheinungen bedeuten Überschreitungen der empirischen Naturwissenschaft. Als Literatur für die philosophische Seite des zweiten Hauptsatzes seien z. B. genannt K. v. Hartmann, *Die Weltanschauung der modernen Physik*, S. 16–44, Leipzig, H. Haacke 1902, O. D. Chwolson, Hegel, Haeckel, Kowstch und das zwölfte Gebot, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1906, J. Classen, *Das Entropiegesetz*, Godesberg bei Bonn 1910 und L. Natanson, *J. Phys. Chem.* 7, 118 (1903), *Ann. d. Naturphilosophie* 1, 138 (1902).

### 5. Kinetische Theorie der verdünnten Gase unter Benutzung des Begriffs der freien Weglänge<sup>1)</sup>. Experimentelles zur inneren Reibung und Wärmeleitung der verdünnten Gase.

Während wir uns im Abschnitt 3 hauptsächlich nur mit der kinetischen Theorie von Gleichgewichtserscheinungen an verdünnten Gasen (mit der Statik verdünnter Gase) beschäftigten, wenden wir uns jetzt der kinetischen Theorie von Erscheinungen zu, die sich in verdünnten Gasen abspielen, wenn sie aus Ungleichgewichtszuständen zum Gleichgewicht stieben. Diese Erscheinungen gehören zum Gebiet der Dynamik von verdünnten Gasen. Es handelt sich hier in erster Linie um die Erscheinungen der inneren Reibung und der Wärmeleitung. Diese Erscheinungen sind, wie die kinetische Gastheorie lehrt, eng miteinander durch den wichtigen Begriff der freien Weglänge verknüpft, dessen Erörterung jetzt folgen soll.

#### a) Stoßzahl und freie Weglänge der Moleküle eines verdünnten Gases

Wenn auch, wie wir schon früher (§ 78) sahen, die Moleküle eines verdünnten Gases sich bei gewöhnlicher Temperatur mit sehr großer Geschwindigkeit geradlinig fortbewegen, so kommen sie in einer und derselben bestimmten, willkürlich angenommenen geraden Richtung doch nur sehr langsam vorwärts, da sie sehr häufig Zusammenstöße mit anderen Gasmolekülen erleiden und hierbei die Richtung ihrer Bahn fortwährend zufällig geändert wird. Die tatsächliche Bahn eines Gasmoleküls besteht somit aus einer großen Zahl sehr kleiner gerader Strecken, welche nach den verschiedensten Richtungen im Raume orientiert sind, sie stellt also eine Zickzacklinie dar.

Qualitative und quantitative Klarheit in die hier obwaltenden Verhältnisse hat zuerst R. Clausius<sup>2)</sup> gebracht, indem er die mittlere Anzahl der Zusammenstöße eines Moleküls mit anderen pro Sekunde, d. h. die Stoßzahl berechnete. Wir geben im folgenden die ein-

<sup>1)</sup> Als Literatur zur Theorie dieses Abschnitts sei genannt G. Jaeger, Die kinetische Theorie der Gase in Winkelmanns Handbuch der Physik Bd III, S. 693 ff., Leipzig, J. A. Barth 1906, G. Jaeger, Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie, S. 194, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1906, G. Jaeger, Theoret. Physik Bd II, 3. Aufl., S. 144 f., Leipzig, G. J. Göschen 1907 und endlich A. Byk, Einführung in die kinetische Theorie der Gase I, S. 49 ff., Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1910.

<sup>2)</sup> R. Clausius, Ann. d. Phys. (2), 10, 239 (1838), Erg.-Bd. 7, R. Clausius, Die kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., S. 46 ff., Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1889—1891.

fachste Form, die diese Berechnung durch G. Jaeger<sup>1)</sup> gefunden hat, wieder

In 1 ccm eines beliebigen verdünnten Gases sollen bei beliebiger Temperatur und beliebigem Druck im stationären Zustand  $n$  Moleküle, die wir uns als kleine (vollkommen elastische, harte) Kugeln von dem Durchmesser  $\sigma$  denken, sich befinden. Um die durchschnittliche Zahl der Zusammenstöße eines Moleküls mit den übrigen zu ermitteln, fassen wir zunächst ein ganz bestimmtes Molekül ins Auge und denken uns alle anderen als ruhend. Wir nehmen an, daß sich das herausgegriffene Molekül mit der Geschwindigkeit  $c$  bewege. Die Größe  $c$  sei die durch Gl. (24) gegebene, also die nach der einfachsten Theorie (S. 76 ff.) bei gegebener Temperatur für alle Gasmoleküle gleiche Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung. Wir fragen nun, wie oft das herausgegriffene Gasmolekül unter den genannten Voraussetzungen auf die ruhenden Moleküle pro Sekunde stoßen wird. Wenn zwei Moleküle zusammenstoßen, ist die Entfernung beider Mittelpunkte gleich dem Durchmesser  $\sigma$  eines Moleküls. Stellt man sich dabei das sich bewegende Molekül als vom Halbmesser  $\sigma$ , dagegen die ruhenden Moleküle als Punkte vor, so wird die für die Sekunde gültige Anzahl Male, die je ein Molekülpunkt in die sich bewegende Kugel mit dem Halbmesser  $\sigma$  fällt, gleich der Zahl der in der Zeiteinheit stattfindenden Zusammenstöße des sich bewegenden Moleküls mit den ruhenden sein. Die Kugel mit dem Halbmesser  $\sigma$ , die man sich mit dem bewegenden Molekül fest verbunden denkt, nennt man auch die Deckungs- oder Wirkungssphäre des Moleküls. Die vielen Zickzackstrecken, die das sich bewegende Molekül pro Sekunde zurücklegt, können wir für unsere Zwecke zu einer einzigen geraden Linie von der Länge  $c$  zusammengesetzt denken. Der Raum, den die Wirkungssphäre unseres sich bewegenden Moleküls pro Sekunde durchstieht, ist dann gleich einem Zylinder von der Grundfläche  $\pi\sigma^2$  und der Höhe  $c$ , also gleich  $\pi\sigma^2 c$ . In diesem Raum befinden sich  $n\pi\sigma^2 c$  ruhende Gasmoleküle, die also pro Sekunde mit dem sich bewegenden Molekül zusammenstoßen. Die Zahl der Zusammenstöße des wandernden Moleküls mit den ruhenden ist daher

$$Z = n\pi\sigma^2 c \quad (193)$$

Nun befinden sich aber in Wirklichkeit die übrigen Moleküle nicht in Ruhe, sondern sie bewegen sich. Es ist dann die Zahl der Zusammenstöße des herausgegriffenen Moleküls eine andere. Es spielt jetzt die mittlere relative Geschwindigkeit<sup>2)</sup> des herausgegriffenen Moleküls

<sup>1)</sup> H. Fiege, Theoretische Physik Bd. II, 3. Aufl., S. 144. auch G. Jaeger, Fortschritte der kinetischen Gastheorie, S. 23.



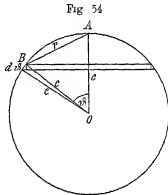
gegen die übrigen Moleküle die gleiche Rolle wie vorher die Geschwindigkeit  $c$ . Hat man nämlich zwei sich bewegende Moleküle, so ist unmittelbar klar, daß ein Zusammenstoß nicht von Richtung und Größe ihrer beiden absoluten Geschwindigkeiten, sondern nur von Richtung und Größe ihrer relativen Geschwindigkeit abhängen wird. Man kann sich also stets das eine Molekül als ruhend und das andere sich gegen das erste mit der relativen Geschwindigkeit bewegend denken, wenn man sich bloß für das Eintreten des Zusammenstoßes zweier Moleküle, nicht aber für den Ort des Zusammenstoßes interessiert. Die Verhältnisse erläutert Fig. 54.

Wir zeichnen uns von einem Punkt  $O$  aus eine Strecke, die nach Richtung und Größe die momentane Geschwindigkeit unseres herausgegriffenen Moleküls repräsentiert. Es sei dies  $OA$  die Strecke  $OA = c$ . Wir zeichnen uns dann weiter noch die Strecke  $OB = c$ , die die momentane Geschwindigkeit eines zweiten beliebigen Moleküls repräsentiert. Sie hat die gleiche Größe wie  $OA$ , schließt aber mit  $OA$  den Winkel  $\vartheta$  ein. Die momentane relative Geschwindigkeit beider Moleküle ist dann durch die Strecke  $AB = r$  repräsentiert. Für  $r$  gilt dann die Gleichung

$$r^2 = c^2 + c^2 - 2c^2 \cos \vartheta = 2c^2 (1 - \cos \vartheta) \quad (194)$$

Da die momentanen Geschwindigkeiten der übrigen  $n - 2$  Moleküle des Kubikzentimeters zwar alle, wie wir vereinfachend annehmen, die Größe  $c$  haben, aber die verschiedenste Orientierung im Raume aufweisen, so besitzt das herausgegriffene erste Molekül in einem gegebenen Moment die verschiedensten relativen Geschwindigkeiten nach Größe und Richtung gegen die übrigen Moleküle. Man kann jedoch aus allen relativen Geschwindigkeiten einen mittleren Wert  $\bar{r}$  bilden, der für uns Interesse besitzt. Er wird nämlich für die Berechnung der Stoßzahl  $Z'$  eines sich bewegenden Gasmoleküls mit anderen sich bewegenden die gleiche Rolle spielen, wie  $c$  in Gl. (193) für die Stoßzahl  $Z$  eines sich bewegenden Moleküls mit ruhenden. Es wird nämlich offenbar die Zahl  $Z'$  wieder richtig resultieren, wenn wir uns ein herausgegriffenes Molekül mit der mittleren relativen Geschwindigkeit  $\bar{r}$  gegen die übrigen wieder als ruhend gedachten Moleküle bewegt denken.

Die mittlere relative Geschwindigkeit  $\bar{r}$  ergibt sich folgendermaßen. Wir tragen uns von  $O$  (Fig. 54) die momentanen Werte der Geschwin-



digkeiten sämtlicher Gasmoleküle des Kubikzentimeters auf. Die Stücken enden alle in einer Kugel mit dem Radius  $c$  und sind gleichmäßig über den Raum verteilt. Auf die Flächeneinheit der Kugel treffen  $\frac{n}{4\pi c^2}$  Stücken, auf die Kugelzone, die zu dem Winkel  $d\vartheta$  gehört und deren Flächeninhalt  $2\pi c^2 \sin \vartheta \cdot c d\vartheta$  ist, entfallen dagegen

$$\frac{n}{4\pi c^2} \cdot 2\pi c^2 \sin \vartheta d\vartheta = \frac{n}{2} \sin \vartheta d\vartheta$$

Dies ist also die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter, deren Geschwindigkeiten mit der des herausgegriffenen Moleküls einen Winkel zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  einschließen. Die Summe der relativen Geschwindigkeiten des herausgegriffenen Moleküls gegen sie ergibt sich nach Gl (194) zu

$$\frac{n}{2} \sin \vartheta d\vartheta \sqrt{2c^2(1 - \cos \vartheta)} = cn \sin \vartheta d\vartheta \sqrt{\frac{1 - \cos \vartheta}{2}}$$

Bedenkt man, daß nach einfachen Sätzen der Trigonometrie gilt:

$$1 - \cos \vartheta = 2 \sin^2 \left( \frac{\vartheta}{2} \right) \text{ und } \sin \vartheta = 2 \sin \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2},$$

so wird die letzte Gleichung weiter

$$\begin{aligned} cn \sin \vartheta d\vartheta \sqrt{\frac{1 - \cos \vartheta}{2}} &= cn \sin \vartheta \sin \frac{\vartheta}{2} d\vartheta = \\ &= 4cn \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2} d\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \end{aligned} \quad (195)$$

Die Summe der momentanen relativen Geschwindigkeiten des herausgegriffenen Moleküls gegen alle anderen  $n$  Moleküle erhält man durch Integration von Gl (195) betreffs  $\vartheta$  zwischen den Grenzen 0 bis  $\pi$ . Durch Division des bestimmten Integrals durch die Gesamtzahl  $n$  aller relativen Geschwindigkeiten<sup>1)</sup> erhält man dann die mittlere Relativgeschwindigkeit  $\bar{v}$ . Es wird also

$$\begin{aligned} \bar{v} &= 4c \int_0^\pi \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2} d\left(\frac{\vartheta}{2}\right) = 4c \int_0^\pi \sin^2 \frac{\vartheta}{2} d\left(\sin \frac{\vartheta}{2}\right) = \\ &= 4c \left[ \frac{\sin^3 \left( \frac{\vartheta}{2} \right)}{3} \right]_0^\pi = \frac{4c}{3} \end{aligned} \quad (196)$$

<sup>1)</sup> Die Gesamtzahl aller relativen Geschwindigkeiten ist genau genommen  $n-1$ , wegen der außerordentlichen Größe von  $n$  ist aber 1 dagegen zu vernachlässigen.

Setzen wir diesen Wert von  $\bar{v}$  in die Gl (193) an Stelle von  $c$  ein, so bekommen wir als Stoßzahl  $Z'$  pro Sekunde den Wert

$$Z' = \frac{4}{3} n \pi c^2 c \quad (197)$$

Die Stoßzahl  $Z'$  ist also größer als die Stoßzahl  $Z$ . Die (mittlere) freie Weglänge, d. h. die Strecke, welche das Gasmolekül zwischen zwei Zusammenstoßen frei zurücklegt, bekommen wir, wenn wir seine Wegstrecke pro Sekunde  $c$  durch die Zahl der Zusammenstöße  $Z'$  pro Sekunde dividieren. Diese freie Weglänge  $l'$  ist also gegeben durch den Ausdruck <sup>1)</sup>

$$l' = \frac{3}{4 n \pi c^2} \quad (198)$$

R. Clausius<sup>4)</sup> hat noch einen für manche Zwecke bequemen Ausdruck in Gl (198) eingeführt, nämlich den Begriff des mittleren Abstandes zweier Moleküle. Denkt man sich die  $n$  Moleküle eines Kubikzentimeters des Gases gleichmäßig über diesen Raum verteilt und ruhend und zwar jedes einzelne Molekül in dem Mittelpunkt eines Würfels von der Seitenlänge  $\lambda$  befindlich, so ist der Abstand zweier zunächst liegender Moleküle  $\lambda$ , welchen fiktiven Abstand Clausius den mittleren Abstand zweier Moleküle nennt. Da die Größe eines der genannten Würfel  $\lambda^3$  ist, so besteht, wie man ohne weiteres sieht, die Beziehung

$$\frac{1}{\lambda^3} = n$$

Führt man diesen Wert von  $n$  in die Gleichung der freien Weglänge ein, so erhält man

$$l' = \frac{3 \lambda^3}{4 \pi c^2} \quad (198a)$$

Die Formeln (197) und (198) sind keine ganz strengen, weil ihnen die Annahme gleicher Geschwindigkeiten sämtlicher Moleküle zugrunde liegt. Man kann sie aber unter Zugrundelegung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes zu strengen machen, wodurch aber die Rechnung viel komplizierter wird. Die Durchführung der Rechnung<sup>5)</sup> ergibt für die Stoßzahl

<sup>1)</sup> Andere auf Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen fußende Ableitungen von Gl (198), die von R. Clausius stammen siehe bei G. Jaeger, Kinetische Theorie der Gase in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. III, S. 693 f. (dasselbst auch weitere Literatur), sowie bei G. Jaeger, Fortschritte der kinet. Gastheorie, S. 19 f. und bei A. Byk, l. c. S. 54 f.

<sup>2)</sup> R. Clausius, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. S. 56.

<sup>3)</sup> Vgl. J. G. Maxwell, Phil. Mag. (4), 19, 28 (1860) und G. Jaeger, Die kinetische Theorie der Gase in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. III, S. 697 f. oder G. Jaeger, Fortschritte der kinetischen Gastheorie S. 21 f.

$$Z = \sqrt{2 n \pi \sigma^2 \bar{c}} = \sqrt{2 \frac{\pi \sigma^2 \bar{c}}{\lambda}} = 1,414 \frac{\pi \sigma^2 \bar{c}}{\lambda^3}, \quad (197a)$$

wo  $\bar{c}$  nun die mittlere Geschwindigkeit, die nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz, also nach Gl (134) zu bilden ist, bedeutet. Wie man sieht, ändert sich der Zahlentfaktor von 1,333 in Gl (197) in 1,414, d. h. nur um ein wenig. Auch ohne Einführung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes erhält man also annähernd richtige Resultate, da eben auch nach diesem Verteilungsgesetz die meisten Geschwindigkeiten nahe um die wahrscheinlichste herumliegen. Für die freie Weglänge erhält man durch Einführung des Verteilungsgesetzes die Gleichung

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi \sigma^2} = \frac{\lambda^3}{\sqrt{2} \pi \sigma^2} = 0,707 \frac{\lambda^3}{\pi \sigma^2} = 0,707 \frac{m}{\pi \sigma^2 d}, \quad (198b)$$

wo  $m$  die Masse eines Molekuls und  $d$  die Gasdichte ist. Man sieht, daß sich hier der Faktor 0,750 von Gl (198a) in 0,707 verwandelt hat.

Betrachtet man sich Gl (198b) etwas näher, so sieht man, daß die freie Weglänge bei einem Gas seiner Dichte  $d$  eingleichenderweise umgekehrt proportional ist. Je verdünnter ceteris paribus ein Gas ist, um so größer ist seine freie Weglänge<sup>1</sup>. Bei konstanter Temperatur und konstanter Gasmasse ist also  $l$  dem Druck umgekehrt, dem Volumen direkt proportional. Wenn man weiter annimmt, daß  $\sigma$  der Radius der Wirkungskugel, bzw. der Durchmesser des als harte Kugel gedachten Gasmolekuls von der Temperatur unabhängig ist, so hat man nach Gl (198b) eine Unabhängigkeit der freien Weglänge von der Temperatur zu erwarten, wenn  $d$  konstant gehalten wird. In Wirklichkeit ist aber aus der Erscheinung der inneren Gasreibung (s. u.), die mit der freien Weglänge aufs engste zusammenhängt, zu schließen, daß  $l$  mit der Temperatur steigt. Es kommt dies daher, daß auch noch Gl (198b) keine genügend genaue Formel ist, sondern sich eine solche nur bei Berücksichtigung der zwischen den Gasmolekülen herrschenden, bisher vernachlässigten Anziehungskräfte, die die Stoßzahl vermehren, gewinnen läßt. Auf die sehr wichtige und interessante diesbezügliche Theorie von W. Sutherland<sup>2</sup>) werden wir später kurz zurückkommen.

Wir wollen noch erwähnen, daß es R. Clausius<sup>3</sup>) gelungen ist, die Wahrscheinlichkeit  $W$  anzugeben, welche dafür besteht, daß ein Gasmolekül den Weg  $z$  ohne Zusammenstoß zurücklegt. Er fand dafür den auch bei Zugrundelegung von Maxwell's Gesetz gültigen Ausdruck

$$W = e^{-\frac{z}{l}} \quad (199)$$

<sup>1</sup>) W. Sutherland, The Viscosity of Gases and Molecular Force, Phil. Mag. (5), 36, 507—531 (1899). vgl. auch A. Byk, l. c. S. 60.

<sup>2</sup>) R. Clausius, Ann. d. Phys. (2), 105, 239 (1858).

Die Formel (199) besagt<sup>1)</sup>, daß unter 100 Gasmolekülen

99 den Weg von 0,01 l	78 den Weg von 0,25 l	14 den Weg von 2 l
98 „ „ „ 0,02 l	73 „ „ „ 0,383 l	5 „ „ „ 3 l
90 „ „ „ 0,1 l	61 „ „ „ 0,5 l	2 „ „ „ 4 l
82 „ „ „ 0,2 l	37 „ „ „ 1 l	1 „ „ „ 4,6 l

ohne Zusammenstoß durchlaufen. Es ist dies so zu verstehen, daß z. B. von 99 Molekülen, die den Weg 0,01 l ohne Zusammenstoß zurückgelegt haben, noch 98 den Weg 0,02 l, aber nur 1 den Weg 4,6 l ohne Zusammenstoß zurücklegt. Die mittlere freie Weglänge  $l$  wird nur in relativ wenigen Fällen überschritten.

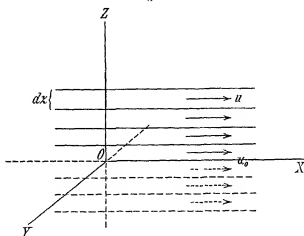
## b) Innere Reibung der verdünnten Gase

### Theoretisches

Wir wenden uns nun einer Erscheinung zu, mit deren Hilfe es möglich ist, die freie Weglänge eines Gases numerisch auszuweiten, nämlich seiner inneren Reibung.

Man spricht von einer inneren Reibung der Gase, wenn es sich um die bei Verschiebung von Gasschichten aneinander entstehende Kraft

Fig. 55



handelt, dagegen von äußerer Reibung, wenn es sich um die Kraft handelt, die bei Verschiebung von Gasschichten an festen, insbesondere festen Körpern auftritt.

Wir denken uns (Fig. 55), daß sich verschiedene dünne Gasschichten, deren Begrenzungsflächen der XY-Ebene parallel sein sollen,

<sup>1)</sup> Vgl. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., S. 159.

parallel zueinander mit sichtbarer Geschwindigkeit langs der  $X$ -Achse, und nur langs dieser Achse, bewegen sollen. Die Geschwindigkeiten der Gasschichten sollen nicht die gleichen sein, sondern vielmehr  $z$  B von unten nach oben (langs der  $Z$ -Achse) wachsen. Nennen wir die sichtbare Geschwindigkeit der Gasschicht in der  $XY$ -Ebene ( $z = 0$ ) langs der  $X$ -Achse  $u_0$ , so sei die in der Schicht mit der Entfernung  $z$  von der  $XY$ -Ebene gegeben durch

$$u = u_0 + \frac{du}{dz} z$$

Wir nehmen die Entfernung  $z$  von der  $XY$ -Ebene nur sehr klein. Die Größe  $\frac{du}{dz}$ , d. h. die Geschwindigkeitsänderung auf der Einheitsstrecke der zur Bewegungsrichtung senkrechten  $Z$ -Achse nennt man das Geschwindigkeitsgefälle. Da wir es für kleine Entfernungen von der  $XY$ -Ebene konstant ansehen können, so folgt hieraus eine lineare Änderung von  $u$  mit  $z$ . Erfahrungsgemäß übt nun jede schnellere, in unserem Falle obere Gasschicht auf die langsamere (untere) eine Beschleunigung aus, während umgekehrt die langsamere Schicht eine Verzögerung auf die schnellere ausübt. Die beiden Gasschichten üben also ein Kraft aufeinander aus und eben diese Kraft nennt man die innere Reibung. Diese innere Reibung ist der Grund dafür, daß in einem abgeschlossenen Gasvolumen, dessen verschiedene Partien verschiedene sichtbare Geschwindigkeiten besitzen, allmählich die Bewegung der sichtbaren Massen unter Verwandlung in Wärme verschwindet. Für die innere Reibung  $R$  der Gase hat bereits Isaac Newton eine mit der Erfahrung übereinstimmende Gleichung

$$R = -\eta f \frac{du}{dz} \quad (200)$$

aufgestellt<sup>1)</sup> Diese Gleichung besagt, daß die von einer Gasschicht auf die andere ausgeübte Kraft  $R$  proportional der Berührungsfläche  $f$  und dem zu ihr senkrechten Geschwindigkeitsgefälle  $\frac{du}{dz}$  ist, wobei der dem Gase eigentümliche Proportionalitätsfaktor  $\eta$  der Koeffizient der inneren Reibung, Reibungskoeffizient, Zähigkeit oder Viskosität heißt. Die Größe  $\eta$  ist einer direkten experimentellen Bestimmung zugänglich (s. weiter unten).

Wenn nun auf eine Masse eine Kraft durch eine Zeitperiode hindurch wirkt, so wissen wir (S. 74 f.), daß dann ihre Bewegungsgröße

<sup>1)</sup> In Gl. (200) steht das Minuszeichen, weil  $R$  als ein Widerstand aufzufassen ist, den die schnellere Schicht von der langsameren erfährt. Siehe auch die innere Reibung der Flüssigkeiten weiter unten.

geändert wird. Die Aenderung der Bewegungsgröße pro Sekunde ist dabei gleich der ausgeübten Kraft. Wir können also Gl. (200) auch so aussprechen, daß die Bewegungsgröße  $\eta f \frac{du}{dz}$  pro Zeiteinheit von der schnelleren Schicht auf die langsamere übergeht. Die Erklärung der inneren Reibung der Gase müssen wir nun ebenfalls von der kinetischen Gastheorie erwarten. Sie ist zum ersten Male von J. C. Maxwell<sup>1)</sup> gegeben worden. Der Grundgedanke für die Erklärung der bei der inneren Reibung stattfindenden Übertragung von Bewegungsgröße ist nun der folgende. Nach der kinetischen Theorie besitzen alle Moleküle infolge der Wärmebewegung auch Geschwindigkeitskomponenten nach der Z-Achse (Fig. 55), also werden stets Moleküle einer Gasschicht in andere, schneller oder langsamer bewegte Gasschichten hineingeraten. Hierbei müssen diese Moleküle durch Zusammenstoß mit anderen Molekülen in der schnelleren Schicht an Bewegungsgröße gewinnen, in der langsameren Schicht dagegen Bewegungsgröße an die anderen Moleküle abgeben. Durch das Hin- und Herbefahren der Moleküle vermöge ihrer Z-Komponenten findet also die Übertragung der Bewegungsgröße statt.

Wir geben im folgenden eine möglichst einfache Ableitung nach J. Stefan<sup>2)</sup> für die aus der kinetischen Gastheorie für  $\eta$  folgende Formel. Zunächst fragen wir uns aber noch, in welcher Beziehung die sichtbaren Geschwindigkeitskomponenten einer Gasmasse zu den Warmegeschwindigkeitskomponenten der Moleküle stehen. Ist eine Gasmasse in Ruhe, so muß natürlich der Mittelwert der Warmegeschwindigkeitskomponenten nach einer einzigen Richtung, z. B. der X-Achse Null sein. Daß dem so ist, erkennen wir leicht, wenn wir den Mittelwert der Warmegeschwindigkeitskomponenten  $\xi$  für die  $N$ -Moleküle eines ruhenden Gasmoles bilden. Für diesen Mittelwert erhalten wir nach Gl. (113) den Ausdruck

$$\begin{aligned}\bar{\xi} &= \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi dN_{\xi} = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} N A \xi e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi = A \int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi = \\ &= A \left[ \int_{-\infty}^0 \xi e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi + \int_0^{+\infty} \xi e^{-\frac{\xi^2}{a^2}} d\xi \right] = 0\end{aligned}$$

<sup>1)</sup> J. C. Maxwell, On the Viscosity of Internal Friction of air and other Gases, Phil. Trans. 156, 249–268 (1860), Literatur bei G. Jaeger, Kinetische Theorie d. Gase in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. III, S. 785.

<sup>2)</sup> J. Stefan, Wien Ber. 65 (2) 361 (1872) eine allgemeine Ableitung einer für den „Transport irgend einer Größe durch Molekularbewegung“ gültigen Formel siehe bei L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Bd. I S. 71 und A. Byk, l. c. S. 68.

Der Nullwert des Integrals ergibt sich aus der symmetrischen Verteilung der  $\xi$ -Werte zu beiden Seiten der  $X$ -Achse. Wir sehen also, daß der Mittelwert der Warmegeschwindigkeitskomponenten nach einer bestimmten Richtung in einem ruhenden Gase Null ist, während dies für  $\bar{v}$  [Gl (134)], den Mittelwert der fortschreitenden Moleküllbewegung, der ohne Rücksicht auf die Richtung genommen wurde, nicht gilt.

Hat eine Gasmasse außer der Warmebewegung noch eine sichtbare Bewegung, so ist die Geschwindigkeitskomponente  $z$  B. langs der  $X$ -Achse, also  $\xi'$ , für jedes Gasmolekül, gegeben durch einen Ausdruck der Form

$$\xi' = \xi + u,$$

wo der erste Summand sich auf die Warmebewegung, der zweite auf die sichtbare Geschwindigkeit bezieht.

Wir nehmen zur einfacheren Rechnung wieder an, daß alle Moleküle des in Rede stehenden Gases infolge der Warmebewegung den gleichen  $c$ -Wert [Gl (24)] besitzen. Wir betrachten nun die Moleküle, welche im Falle von Fig. 55 durch die Flächeneinheit der  $XY$ -Ebene pro Zeiteinheit nach oben und unten hindurchfliegen. Es werden unter ihnen infolge der verschiedenen Orientierung von  $c$  im Raume Moleküle mit den verschiedensten positiven oder negativen Werten der Warmegeschwindigkeitskomponente  $\xi$  und daher den verschiedensten Werten von  $\xi'$  sein. Bezüglich  $\xi' = \xi + u$  nehmen wir an, daß jedes durch die  $XY$ -Ebene passierende Molekül diejenige sichtbare Geschwindigkeit  $u$  besitzt, die derjenigen Schicht zu eigen war, in der das Molekül seinen letzten Zusammenstoß durchgemacht hat. Die aus verschiedenen Höhen oder Tiefen  $z$  (Schichten letzter Zusammenstöße) stammenden Moleküle, die die  $XY$ -Ebene passieren, zeigen also verschiedene  $u$ -Werte, die eine Funktion von  $z$  sind, nach der Gleichung

$$u = u_0 + \frac{du}{dz} z,$$

wo  $u_0$  die Geschwindigkeit der mit Bezug auf ihren Bewegungszustand ausgeglichenen Moleküle in der  $XY$ -Ebene ist. In einem zu beiden Seiten der Flächeneinheit der  $XY$ -Ebene liegenden Gasraum von sehr kleiner Höhe wird nun im stationären Zustand eine bestimmte Anzahl von Molekülen mit den voneinander unabhängigen ganz bestimmt groß angenommenen Komponenten  $\xi$  und  $\xi'$  vorhanden sein. Nennen wir  $v$  die Anzahl dieser Moleküle, die in einem Kubikzentimeter Gasraum in der Umgebung der  $XY$ -Ebene vorhanden sein würde, wenn in einem so großen Raum noch dieselben Verhältnisse wie in unmittelbarer Nachbarschaft der  $XY$ -Ebene herrschen würden, so wird ersichtlich pro Zeiteinheit von demjenigen Molekülen die Bewegungsgröße  $v \xi' m \xi'$  durch



die Flächeneinheit der  $XY$ -Ebene transportiert. Hierbei ist  $v$  eine Funktion von  $\zeta$  und  $\xi'$ . Bildet man die Summe über alle vorkommenden positiven und negativen  $\zeta$ - und  $\xi'$ -Werte, so erhält man die ganze pro Sekunde durch die Flächeneinheit der  $XY$ -Ebene transportierte Bewegungsgröße langs der  $X$ -Achse<sup>1)</sup>. Es gilt dann nach (200) die Gleichung

$$R = \sum v m \zeta \xi' \quad (201)$$

Setzen wir in Gl (201) für  $\xi'$  den Wert  $u + \xi$  ein, so wird aus (201)

$$R = \sum v m \zeta u + \sum v m \zeta \xi$$

Der Wert des zweiten Summanden ist Null, da wegen der Isotropie des Gases für jeden herausgegriffenen  $\xi$ -Wert ebenso viele positive als negative  $\zeta$  vorhanden sind. Setzen wir weiter noch für  $u$  die auf voriger Seite gegebene Gleichung ein, so erhalten wir

$$R = \sum v m \zeta u = \sum v m \zeta u_0 + \sum v m \zeta z \frac{du}{dz}$$

Das erste Glied des Ausdruckes ist wegen der gleichen Anzahl positiver und negativer  $\zeta$  wieder Null, so daß weiter wird

$$R = \frac{du}{dz} \sum v m \zeta z$$

Nun können wir endlich noch für die Höhe oder Tiefe  $\pm z$ , in der ein die  $XY$ -Ebene passierendes Gasmolekül seinen letzten Zusammenstoß erlitten hat, einen Ausdruck einführen, den Fig 56 einkleidet.

In Fig 56 ist die  $XZ$ -Ebene gezeichnet, bei  $O$  liege ein Flächenelement der  $XY$ -Ebene, durch welches die Moleküle passieren sollen. Ein beliebiges Molekül habe in  $A$  (Ordinate  $-z$ ) seinen vor dem Passieren der  $XY$ -Ebene letzten Zusammenstoß erlitten. Bis zum Passieren bei  $O$  legt es die Strecke  $r$  frei zurück. Es besteht dann die Proportion

$$\zeta : c = -z : r, \quad \text{oder} \quad z = -\frac{\zeta r}{c}$$

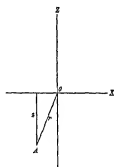
Wir können also schreiben

$$R = -\frac{1}{c} \frac{du}{dz} \sum v m \zeta^2 r,$$

wo die Summe über alle vorkommenden positiven und negativen Werte

<sup>1)</sup> Da das Gas sichtbare Geschwindigkeit nur langs der  $X$ -Achse hat, kann auch nur Bewegungsgröße nach der  $X$ -Achse (nicht auch nach der  $Y$  oder  $Z$  Achse) transportiert werden. Wie gezeigt, heben sich die Transporte der Wärmebewegungsgrößen im Mittel auf.

Fig 56



von  $\zeta$  und über alle vorkommenden Werte von  $\nu$  zu bilden ist und  $\nu$  eine Funktion von  $\zeta$  und  $\nu$  ist. Nun ist aber der Mittelwert von  $\nu$  bei jedem herausgegriffenen Wert von  $\zeta$  gleich der mittleren Weglänge  $l'$ , so daß weiter wird

$$R = - \frac{l'}{\epsilon} \frac{du}{d\zeta} \sum \nu m \zeta^2$$

Da in dieser Gleichung  $\sum \nu m \zeta^2$  über alle vorkommenden positiven und negativen Werte von  $\zeta$  zu bilden ist, so folgt aus Gl (23) wegen der Isotropie des Gases

$$p = \frac{N}{v} \frac{m c^2}{3} = m \frac{n c^2}{3} = m \sum \nu \zeta^2$$

und somit endlich

$$R = - \frac{p l'}{\epsilon} \frac{du}{d\zeta} \quad (202)$$

Durch Vergleich von Gl (202) mit Gl (200) ( $f=1$ ) ergibt sich für den Reibungskoeffizienten die wichtige Formel<sup>1)</sup>

$$\eta = \frac{p l'}{\epsilon} = \frac{n m \epsilon l'}{3} = \frac{d \epsilon l'}{3}, \quad (203)$$

wo  $d$  die Gasdichte ist

Rechnet man nicht mit einem für alle Moleküle des Gases gleichen  $\epsilon$ -Wert, sondern berücksichtigt man das Maxwellsche Verteilungsgesetz, so erhält man eine von Gl (203) nur wenig abweichende Formel<sup>2)</sup>

$$\eta = 0,30967 \frac{d \bar{\epsilon} l}{\epsilon} \quad (203a)$$

Hier bedeutet  $d$  wieder die Gasdichte,  $\bar{\epsilon}$  die mittlere Geschwindigkeit nach Maxwell [Gl (134)] und  $l$  die freie Weglänge [Gl (198b)]

Wir können nun noch in die Gl (203) und (203a) die Ausdrücke für die freie Weglänge [Gl (198) und (198b)] einführen. Wir erhalten dann nach Clausius

$$\eta = \frac{n m \epsilon l'}{3} = \frac{m \epsilon}{4 \pi \sigma^2} \quad (204a)$$

und nach Maxwell

$$\eta = \frac{0,30967}{\sqrt{2}} \frac{m \bar{\epsilon}}{\pi \sigma^2} \quad (204b)$$

Da die auf der rechten Seite der Gl (204a) und (204b) vorkommenden

<sup>1)</sup> Bei ihrer Ableitung braucht, wie ersichtlich, nicht berücksichtigt zu werden, daß aus der durch die  $\lambda Y$ -Ebene transportierten Bewegungsgröße (bzw kinetischen Energie) Wärme entsteht. Eine genauere kinetische Betrachtung dieses Umstandes siehe bei G. Jaeger, Die kinetische Theorie der Gase in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. III, S. 739 f., siehe auch A. Byk, 1. c. S. 68.

<sup>2)</sup> O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., S. 189.

Großen bei konstanter Temperatur vom Druck unabhängig sind, so ergibt man aus ihnen zunächst das von Maxwell gefundene überraschende Resultat, daß die innere Reibung eines verdünnten Gases von seinem Druck unabhängig ist<sup>1)</sup>. Da anderseits die Größen  $\epsilon$  bzw.  $\bar{\epsilon}$  der Quadratwurzel aus der Temperatur  $T$  proportional sind, so muß nach Gl (204a) und (204b) die innere Reibung eines verdünnten Gases mit steigender Temperatur der Quadratwurzel aus  $T$  proportional zunehmen. Des weiteren sehen wir weiter aus Gl (203) und (203a), daß die freie Weglänge aus ihnen berechenbar wird. Aus diesen Gleichungen folgen nämlich die Formeln:

$$\eta' = \frac{3\eta}{d\epsilon} \quad \text{bzw.} \quad l = \frac{\eta}{0,30967 d\epsilon},$$

in welchen auf der rechten Seite nur experimentell meßbare Größen stehen.

### Experimentelles<sup>2)</sup>

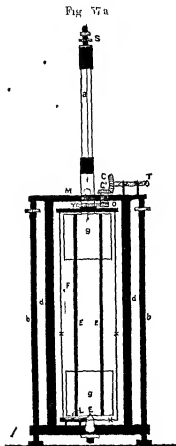
Auf die sehr interessanten experimentellen Methoden zur Bestimmung der Konstanten  $\eta$  können wir nun ganz summarisch eingehen. Die hierhergehörigen Methoden gliedern sich in absolute und relative. Zu den absoluten gehört die Dampfungsmethode und die Methode der konstanten Ablenkung, zu den relativen die Transpirationsmethode.

Laßt man unendlich kleine feste Körper nach Ertelung eines einmaligen Ausschlages in einem Gase schwingen, so hat man sich zu denken, daß sich an der festen Oberfläche eine festhaftende Gasschicht bildet, die sich bei den Schwingungen gegen die angrenzenden Gasschichten reibt. Diese Gasreibung wird eine Dämpfung der Schwingung hervorrufen und es wird sich die Konstante  $\eta$  ihrem absoluten Werte nach aus Dampfungsbeobachtungen ableiten lassen. Die mathematische Theorie der Erscheinungen ist sehr kompliziert. O. E. Meyer<sup>3)</sup> hat

<sup>1)</sup> Das zunächst merkwürdige Resultat, daß ein verdünntes Gas eine ebenso starke Reibung wie ein konzentrierteres zeigen soll, wird klar, wenn man an Hand von Gl (204a) überlegt, daß z. B. eine Verkleinerung der Moleküllanzahl  $n$  im Kubikzentimeter um die Hälfte eine Verdoppelung von  $l'$  nach Gl (198) hervorruft, also dann die gleiche Transportfähigkeit für die Bewegungsgröße wie in dem doppelt so dichten Gas vorhanden ist.

<sup>2)</sup> Literatur siehe hauptsächlich bei L. Graetz, Die Reibung der Gase, in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. I, 2, S. 1399 ff., Leipzig, J. A. Barth 1908 und Landolt-Börnstein-Roth, Physik chem. Tabellen, 4. Aufl., S. 104 ff., sowie die ausgezeichnete Monographie von M. Brillouin, Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz, Bd. II, Paris, Gauthier-Villars 1907, endlich A. Eucken, Viskosität in A. Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden in der organischen Chemie Bd. III, 1, S. 547, Leipzig, S. Veit u. Co 1913.

<sup>3)</sup> O. E. Meyer, Ann. d. Phys. (2), **125**, 177 (1868). 127 272 273 (1868).



3 an einer und derselben vertikalen Achse aufgehängte parallele Scheiben horizontal in dem zu untersuchenden Gase schwingen, J Cl Maxwell<sup>1)</sup> vergrößerte die Reibungswirkung, indem er über, unter und zwischen die 3 beweglichen Scheiben noch feste anbrachte, wobei die Abstände der Scheiben und somit auch die Dicke der zwischen ihnen befindlichen Gas-schichten sehr gering waren A Kundt und E Warburg<sup>2)</sup> verfeinerten die Methode von Maxwell, G Zemplén<sup>3)</sup> verwendete eine aufgehängte Hohlkugel, die innerhalb einer ziemlich eng anschließenden größeren Hohlkugel Schwingungen vollführte Unter diesen Bedingungen läßt sich die Theorie streng entwickeln

Endlich ist noch in letzter Zeit die wohl genaueste Methode zur absoluten Bestimmung von  $\eta$ , nämlich die Methode der konstanten Ablenkung von G Zemplén<sup>3)</sup> und insbesondere von L Gilchrist<sup>4)</sup> ausgebildet worden Die Apparatur von Gilchrist ist in Fig 57a im Längsschnitt dargestellt

Es rotiert ein mit Hilfe des Zahnradgetriebes  $TCC'OX$  getriebener äußerer hohler Zylinder  $xx$ , dessen in dem Rahmen  $B$  befindliches Lager Fig 57b zeigt, mit bekannter Geschwindigkeit um seine Achse  $yy$  sind zwei Schutzzyylinder, die durch drei Messingstangen  $EE$  miteinander starr verbunden sind Diese Schutzzyylinder sind auch mit der den Schraubenkopf  $S$  tragenden Rohre in fester Verbindung  $F$  ist der innere Zylinder, der bis auf 0,4 mm die Höhe zwischen den beiden Schutzzyindern ausfüllt und an einem Phosphorbronzeband  $a$  (mit Spiegel  $M$ ) aufgehängt

<sup>1)</sup> J Cl Maxwell, Phil Trans **156**, 249 (1866)

<sup>2)</sup> A Kundt u E Warburg, Ann d Phys. (2), **155**, 937 (1875)

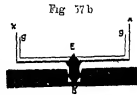
<sup>3)</sup> G Zemplén, Ann d Phys. (4), **19**, 783—806 (1906), **29**, 869—908 (1909), **38**, 71—125 (1912) Vgl auch J L Hogg, Proc Amer Acad **40**, 611 (1905) und H Vogel, Inaug-Diss Berlin 1913

<sup>4)</sup> L Gilchrist, Phys ZS **14**, 160—165 (1913), Phys Rev (2), **1**, 124 bis 140 (1913)

1st<sup>1)</sup> Bei Rotation des äußeren Zylinders wird der innere um einen bestimmten Winkel  $\varphi$  aus seiner Ruhelage durch die Gasreibung abgelenkt, welcher Winkel mit Spiegel und Skala beobachtet wird. Die Theorie<sup>2)</sup> liefert für  $q$  die Formel

$$q = \frac{\pi \varphi J (b^2 - a^2)}{a^2 b^2 T^2 \omega l},$$

wo  $J$  das Trägheitsmoment des aufgehängten Zylinders,  $T$  seine durch Trägheitsmoment und Torsionselastizität des Aufbangedrahtes bestimmte Eigenschwingungsdauer,  $a$  Halbmesser und  $l$  Länge des inneren aufgehängten Zylinders,  $b$  Halbmesser des äußeren Zylinders und  $\omega$  dessen konstante Rotationsgeschwindigkeit ist. Gilchrist konnte den absoluten Wert von  $q$ , der insbesondere für die Millikansche<sup>3)</sup> Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums ( $e$  w u) sehr wichtig ist, für Luft bei 20,2° C zu  $1812 \cdot 10^{-7}$  CGS-Einheiten mit einem wahrscheinlichen Fehler von weniger als 0,2 % bestimmen<sup>4)</sup>. Dieser Wert kann als Standardwert für relative Bestimmungen von  $q$  dienen. Eine analoge Apparatur wie Gilchrist hat A. Timiriazeff<sup>5)</sup> zur Bestimmung der inneren Reibung von Gasen in dem Druckgebiet 760–0,001 mm Quecksilber in einer ausgezeichneten Arbeit verwendet.



Die Transpirationsmethode, bei der die Gase durch Kapillarrohren, an deren Wänden sich eine festhaftende dünne Gasschicht ausbildet, hindurchgepreßt werden, kann zwar auch zu absoluten Messungen von  $q$  dienen, wird aber gewöhnlich nur für relative Messungen verwendet, indem man Luft als Vergleichsgas heranzieht. Die Transpirationsmethode stammt von Th. Graham<sup>6)</sup>, der sehr sorgfältige Versuche anstellte. O. E. Meyer<sup>7)</sup> vervollkommnete die Methode und zeigte, daß auch für

<sup>1)</sup> In Fig. 57 sind die horizontalen Begrenzungslinien von F, die sehr nahe an gg liegen, nicht gezeichnet.

<sup>2)</sup> Siehe die Ableitung in dem Abschnitt „Innere Reibung der Flüssigkeiten“ w u.

<sup>3)</sup> R. A. Millikan, Phys. ZS. 11, 1097 (1910).

<sup>4)</sup> Anwesenheit von Wasserdampf bis zu 60 % der Sättigung hat bei 20° keinen Einfluß auf  $q$ . Siehe auch R. A. Millikan, Ann. d. Phys. (4), 41, 759 bis 766 (1913), der für  $q_0$  der trockenen Luft nach Vergleich der vorzüglichsten Untersuchungen als besten Wert 0,00018240 (Genauigkeit 1 %) und als Temperaturformel zwischen 12 und 30° C die Gleichung  $q\theta = 0,00018240 - 0,000000493 (23 - \theta)$  angibt.

<sup>5)</sup> A. Timiriazeff, Ann. d. Phys. (4), 40, 971–991 (1913), mit Abbildung der im Lebedewschens Institut (Moskau) gebauten Apparatur auf S. 974.

<sup>6)</sup> Th. Graham, Phil. Trans. 136, 573 (1846), 139, 349 (1849).

<sup>7)</sup> O. E. Meyer, Ann. d. Phys. (2), 127, 258 (1866), 148, 1 203 (1873). Siehe auch E. Waiburg, Ann. d. Phys. (2) 169 399 (1874).

Gase mit guter Annäherung beim Stömen durch Kapillaren das für Flüssigkeiten gültige Poiseuillesche Gesetz<sup>1)</sup> befriedigt wird

$$r = \frac{\pi}{8\eta} (\mu_1 - \mu_2) \frac{r^4}{l} t,$$

wo  $\mu_1$  der am Anfang der Kapillare,  $\mu_2$  der am Ende der Kapillare herrschende Gasdruck,  $r$  und  $l$  Halbmesser und Länge der Kapillare,  $t$  die Durchflußzeit und  $r$  das durchgestoimte, bei dem Druck  $\frac{\mu_1 + \mu_2}{2}$

gemessene Gasvolumen ist. Abänderungen der Methode zur Messung der Reibung von Dämpfen stammen von S. Koch<sup>2)</sup> und von Lothar Meyer<sup>3)</sup> und seinen Mitarbeitern O. Schumann<sup>4)</sup> und V. Stendel<sup>5)</sup>. Sorgfältige Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit von  $\eta$  stammen von S. W. Holman<sup>6)</sup> und A. Bestelmeyer<sup>7)</sup>, und solche bis zur Weißglut (Stömen durch Platinkapillaren) von G. Baus<sup>8)</sup>. Weiter ist die Transpirationsmethode namentlich für Edelgase im Doernschen<sup>9)</sup> Institut (Halle a. S.) unter Benutzung der Apparatur P. Breitenbachs<sup>10)</sup> musterbildig ausgearbeitet worden. In folgender Fig. 58 ist der im Doernschen Institut benutzte Apparat<sup>11)</sup> abgebildet.

<sup>1)</sup> Eine einfache Ableitung des Poiseuilleschen Gesetzes aus den Gesetzen der Hydrodynamik siehe bei G. Jaeger, Theoret. Physik Bd I, 2. Aufl., S. 119–122, sowie dieses Buch weiter unten in dem Abschnitt „Innere Reibung von Flüssigkeiten“. Betreffs der Korrekturen wegen Verteilung der Gase siehe G. Jaeger, Kinetische Theorie der Gase, S. 749 und L. G. G. G. G., Reibung der Gase, S. 1409. Während die kinetische Gastheorie die Gase als aus diskreten Atomen bestehend behandelt, faßt die Hydrodynamik Gase und Flüssigkeiten als für ihre Zwecke unbegrenzt teilbare Kontinua auf (siehe z. B. die Berechnung der Schallgeschwindigkeit S. 196 ff.). Daß aus beiden Anschauungen keine widersprechenden Resultate sich ergeben, zeigt A. Byk, l. c. S. 89 f.

<sup>2)</sup> S. Koch, Ann. d. Phys. (3), 19, 587 (1883) (Querschleibendampf).

<sup>3)</sup> L. Meyer, Ann. d. Phys. (3), 25, 340 (1885).

<sup>4)</sup> L. Meyer u. O. Schumann, Ann. d. Phys. (3), 18, 1 (1881).

<sup>5)</sup> V. Stendel, Ann. d. Phys. (3), 16, 369 (1882). (Die unter 2–4 genannten Arbeiten beziehen sich auf organische Dämpfe.)

<sup>6)</sup> S. W. Holman, Phil. Mag. (3), 21, 199 (1886).

<sup>7)</sup> A. Bestelmeyer, Inaug. Diss. Univ. München 1903.

<sup>8)</sup> G. Baus, Ann. d. Phys. (3), 36, 358 (1889).

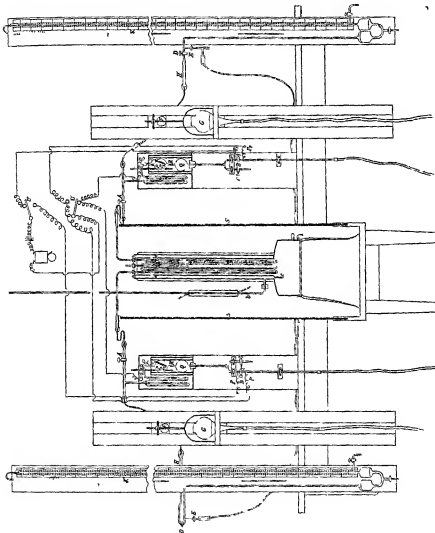
<sup>9)</sup> Siehe die Hallensers Dissertationen von H. Schultze 1901 [auch Ann. d. Phys. (4), 5, 140 (1901)], (4), 6, 302 (1901)], H. Maikowski 1903 [Ann. d. Phys. (4), 14, 742 (1904)], F. Kleint 1904 [Verh. d. D. Physik. Ges. 7, 146–158 (1905)], P. Traenzler 1906 [Verh. d. D. Physik. Ges. 8, 222–235 (1906)], J. F. Schriebl 1908, K. Schmitt 1909 [Ann. d. Phys. (4), 30, 393–410 (1909)], W. Kopsch 1909, E. Volker 1910, O. Zimmer 1911 [Verh. d. D. Physik. Ges. 14, 471 (1912)].

<sup>10)</sup> P. Breitenbach, Inaug. Diss. Univ. Erlangen 1898, Ann. d. Phys. (3), 67, 803 (1899), (4), 5, 166 (1901).

<sup>11)</sup> H. Schultze, Ann. d. Phys. (4), 5, 140 (1901).

In Fig 58 sieht man die zwei Gasreservoire  $PQ$  bzw.  $P'Q'$  und zwischen ihnen (in der Mitte der Figur) die schwarz ausgezogene Kapillare, durch die die Gase gepreßt werden. Die Kugeln  $Q$  bzw.  $Q'$  stehen über  $B$  bzw.  $B'$  vermittels starker Gummischlauche mit den langs

Fig 58



Schlitten verschiebbaren Quecksilberreservoiren  $G$  und  $G'$  in Verbindung. Durch Heben von  $G$  wird das Gas durch die Kapillare nach  $P'Q'$  hinübergepreßt, durch Heben von  $G'$  wieder zurückbefördert.  $PQ$  bzw.  $P'Q'$  befinden sich nebst schlangenförmigen Vorwärmern in Temperaturbädern. Von  $A$  bzw.  $A'$  zweigen die Rohrleitungen zu den (Quecksilber-) Wasser-

gestellt werden. Die Kapillare befindet sich ebenfalls mit schlangenförmigen weiteren Vorwärmrohren in einem Temperaturbad, z. B. in Fig. 58 in einem von Dämpfen unspülten Raum. Sowohl wenn das Quecksilber, welches das Gas vor sich herreibt, den Punkt  $P_1$  bzw.  $P_1'$  als  $P_2$  bzw.  $P_2'$  passiert, gibt der in der Figur ersichtliche elektrische Apparat durch metallischen Leitungsschluß zwischen  $P_2P_1$  bzw.  $P_2'P_1'$  oder zwischen  $P_1P_2$  bzw.  $P_1'P_2'$  ein Glockensignal<sup>1)</sup> zwecks genauer Messung der Durchflußzeit  $t$ . Benutzt man den Apparat bei gleichem  $p_1$  und  $p_2$  zuerst mit Luft ( $\eta_1$ ), dann mit einem unbekannten Gas ( $\eta_2$ ), so gilt nach dem Poiseuilleschen Gesetz

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2}$$

Bei bekanntem  $\eta_1$  weiß man mit dieser relativen Methode auch  $\eta_2$ . Will man den Apparat zur absoluten Bestimmung von  $\eta$  verwenden, so hat man noch Halbmesser und Länge der Kapillare, sowie den Raum zwischen  $P_1P_2$  bzw.  $P_1'P_2'$  genau zu ermitteln.

Von weiteren Arbeiten zur Bestimmung der inneren Gasreibung nach der Transpirationsmethode seien noch die von K. Rappenecker<sup>2)</sup>, A. O. Rankine<sup>3)</sup>, der die innere Reibung von Edelgasen,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  und  $J_2$  bestimmte, J. H. T. Roberts<sup>4)</sup>, H. Kamerlingh Onnes<sup>5)</sup> und H. Piwnikiewicz<sup>6)</sup> erwähnt.

In der folgenden Tab. 22 sind die Werte der Reibungskoeffizienten  $\eta$  für einige Gase in CGS-Einheiten angeführt<sup>7)</sup>. Die Werte beziehen sich auf 0° C.

Was die Temperaturabhängigkeit von  $\eta$  anlangt, so sollte sie nach der einfachen Theorie (Gl. 204a oder b) der Quadratwurzel von  $T$  proportional ansteigen, in der Tat steigt  $\eta$  aber etwas stärker an, wie dies die Sutherland'sche Theorie richtig ableitet<sup>8)</sup>. Die Formel für  $\eta$  von Sutherland lautet

<sup>1)</sup> Es sind die Umschalter  $U$  und  $U'$  zu beachten.

<sup>2)</sup> K. Rappenecker, inaug. Diss. Univ. Freiburg i. Br. 1909 (Dampfe).

<sup>3)</sup> A. O. Rankine, Proc. Roy. Soc. (A) 83, 265, 516 (1910) 86, 162–168 (1912), 88, 575–587 (1913), Phys. ZS. 11, 497–502, 745–752 (1910). Einfache Methode.

<sup>4)</sup> J. H. T. Roberts, Phil. Mag. (6), 23, 250–255 (1912).

<sup>5)</sup> H. Kamerlingh Onnes, C. Doorman u. S. Weber, Comm. Lab. of Phys. London Nr. 134 (1913) [H.], H. Kamerlingh Onnes u. S. Weber, ib. Nr. 184 (1913) [He].

<sup>6)</sup> H. Piwnikiewicz, Phys. ZS. 14, 305–308 (1913). Siehe noch die Arbeiten von F. M. Pedersen, Phys. Rev. 25, 225–254 (1907) mit Bibliographie und von W. J. Fisher, Phys. Rev. 30, 269 (1910).

<sup>7)</sup> Die Dimensionen von  $\eta$  ist nach (11) (200)  $\frac{g}{cm \cdot sec}$ .

<sup>8)</sup> Bezüglich dieser siehe S. 292 und weiter unten. Vgl. auch die Theorie von M. Reinghaus, Ann. d. Phys. (4), 28, 142 (1909). Siehe hierüber auch G. Leber, Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie, S. 93–101.



Tabelle 22

Substanz	$\eta \cdot 10^7$ C G S	C Sutherland	Beobachter
Helium	1891	80,3	Schulze
Neon	2981	56	Rankine
Argon	2104	169,9	Schulze
Krypton	2334	188	Rankine
Xenon	2107	252	"
Quecksilberdampf	1620	—	Koch
Chlor	1287	—	Graham
Chlorwasserstoff	1379	—	"
Cyan	948	—	"
Wasserstoff	841	91	Klemt
Sauerstoff	1981	196	"
Stickstoff	1671	118	"
Luft	1739,1	119,4	Breitenbach
Stickoxyd	1645	—	Graham
Kohlenoxyd	1625,2	—	v. Obermayer <sup>1)</sup>
Kohlenoxyd	—	102	Fisher <sup>2)</sup>
Wasserdampf	904	—	Puluj
Schwefelwasserstoff	1154	—	"
Kohlensäure	1387,9	239,7	Breitenbach
Schwefelkohlenstoff	924	—	Graham
Schweflige Säure	1225	—	"
Stickoxydul	1953,3	312	v. Obermayer <sup>1)</sup>
Ammoniak	957	—	Graham
Methan	1040	—	"
Aethylen	961,8	225,9	Breitenbach
Aether	689	—	Puluj <sup>3)</sup>
Aether	—	325	Rappenecker
Alkohol	827	—	Puluj
Alkohol	—	525	Rappenecker
Benzol	689,4	—	Schumann <sup>4)</sup>

$$\eta_0 = \eta_0 \frac{1 + \frac{C'}{273}}{1 + \frac{C}{T}} \sqrt{1 + \frac{\Theta}{273}}$$

Die Konstante  $C$  dieser Formel ist in der dritten Kolumne von Tab. 22 angegeben. A. Bestelmeyer zeigte z. B. für Stickstoff, daß die Formel von Sutherland von  $+300^\circ$  bis  $-80^\circ$  die  $\eta$ -Werte bis auf 0,16% richtig

<sup>1)</sup> A. v. Obermayer, Wien Ber. **73** (2a), 433 (1876)

<sup>2)</sup> W. J. Fisher, Phys. Rev. **24**, 385—401 (1907)

<sup>3)</sup> Puluj, Wien Ber. **78** [2], 279 (1878)

<sup>4)</sup> O. Schumann, Ann. d. Phys. (3), **23**, 353 (1884)

wiedergibt. Ein Bild von der Temperaturabhängigkeit von  $\eta$  geben die Zahlen Bestelmeyers für Stickstoff. Er fand folgende Werte des

Quotienten  $\frac{\eta_0}{\eta_{17}}$

+ 100°	+ 98,41°	- 78,66°	- 190,63°
1,0279	1,2064	0,7307	0,1204

Was die experimentelle Bestätigung des Maxwell'schen Gesetzes von der Unabhängigkeit der Gasreibung vom Druck anlangt, so ist das Gesetz durch ein großes Druckintervall verifiziert worden. Nur bei äußerst geringen und sehr großen Drücken treten Abweichungen auf. A. Kundt und E. Warburg fanden für das logarithmische Dekrement  $\epsilon$  einer bei 15° schwingenden Scheibe bei den variablen Drücken  $p$  die folgenden konstanten Werte von  $\epsilon$ :

Tabelle 23

Luft		Wasserstoff		Kohlensäure	
$p$	$\epsilon$	$p$	$\epsilon$	$p$	$\epsilon$
7,0 mm	0,0580	7,0 mm	0,0283	7,0 mm	0,0468
2,4 „	0,0567	20 „	0,0281	2,4 „	0,0461

Endlich können wir noch, wie bereits erwähnt, aus den Reibungskoeffizienten  $\eta$  die freie Weglänge  $l$  nach der Gl (203a) berechnen<sup>1)</sup>. Die Werte von  $l$  für einige Gase sind in Tab. 24 verzeichnet, nebst den zur Berechnung nötigen, auch an sich interessanten mittleren Geschwindigkeiten  $\bar{c}$  (Gl. 134) der Gasmoleküle.

Die Werte von  $\bar{c}$  sind entsprechend den Gl. (123, 131 und 134) nach der Formel

$$\bar{c} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sigma = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2}{3} \bar{c}^2} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{\bar{c}^2}{3}} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{3pv}{3Nm}} =$$

$$= \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{R}{M} \frac{273}{M}}$$

für 0° C in cm/sec<sup>-1</sup> berechnet. Die freie Weglänge ist für 0° C. bzw. 100° C und 1 Atm Druck nach dem aus den Gl. (123), (134) und (203a) folgenden Ausdruck,

$$l = \frac{\eta_0 \bar{c}_0}{0,31} \frac{\pi}{8} \frac{1}{1013250}$$

in Zentimetern ermittelt. Wie man sieht, haben die Größen  $\bar{c}$  die Größen-

<sup>1)</sup> Ueber eine direkte Bestimmungsmethode der freien Weglänge auf elektrischem Wege siehe I. Fricke u. G. Heitz, Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 596 bis 604 (1912), sowie das zweite Buch dieses Werkes.

Tabelle 24

Substanz	$\theta$	$\bar{c}$ cm sec <sup>-1</sup>	$l \cdot 10^6$ cm	Beobachter
Helium	0	120 400	2850	H. Schultze
Neon	0	53 510	1994	Rankine
Argon	0	38 080	1006	Schlierloch
Krypton	0	26 410	771	Rankine
Xenon	0	31 080	555	"
Quecksilberdampf	0	17 000	344	Koch
	300	—	1640	
Chlor	0	28 560	460	Graham
Chlorwasserstoff	0	39 820	687	"
Cyan	0	33 440	895	"
Wasserstoff	0	169 200	1780	Kleint
Sauerstoff	0	42 510	1026	"
Stickstoff	0	45 480	949	"
Luft	0	44 690	963	Rankine
Stickoxyd	0	43 900	903	Graham
Kohlenoxyd	0	45 450	926	"
Wasserdampf	0	56 650	640	Puluj <sup>1)</sup>
Schwefelwasserstoff	0	41 190	594	Graham
Kohlensäure	0	36 250	620	Breitenbach
Schwefelkohlenstoff	0	27 560	318	Puluj
Schweflige Säure	0	30 040	460	Graham
Stickoxydul	0	36 250	619	v. Obermayer <sup>2)</sup>
Ammoniak	0	38 270	697	Graham
Methan	0	60 060	751	"
Aethylen	0	45 420	546	Breitenbach
Aether	0	27 940	247	Rappenecker
	100	—	395	
Alkohol	0	35 440	341	"
	100	—	564	
	0	27 220	219	"
Benzol	100	—	370	"

ordnung von 100—1000 m pro Sekunde, die von  $l$  die von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  cm. Um eine Vorstellung von der außerordentlichen Größe der Stoßzahlen zu geben, berechnen wir die von Sauerstoff bei 0° C und 1 Atm zu

$$Z = \frac{\bar{c}}{l} = \frac{42510}{1026 \cdot 10^{-8}} = 4144 \cdot 10^6$$

Ein Sauerstoffmolekül stößt also unter den angegebenen Umständen ca. viermilliardenmal pro Sekunde mit anderen zusammen.

<sup>1)</sup> Puluj, Wien Ber. 78 [2], 279 (1878)

<sup>2)</sup> v. Obermayer, Wien Ber. 73 [2] 438 (1876)

## c) Wärmeleitung der verdünnten Gase

## Theoretisches

Bei Erschemung der inneren Reibung verdünnter Gase ist nach der kinetischen Theorie die Erschemung der Wärmeleitung verdünnter Gase enge verwandt. Die Theorie ist hauptsächlich von J. Cl. Maxwell<sup>1)</sup>, R. Clausius<sup>2)</sup>, J. Stefan<sup>3)</sup>, L. Boltzmann<sup>4)</sup> und O. E. Meyer<sup>5)</sup> entwickelt worden.

Hat man entsprechend der Fig. 55 langs der  $Z$ -Achse in einem unter überall gleichem Druck stehenden homogenen Gas ein konstantes Temperaturgefälle  $\frac{dT}{dz}$ , so daß z. B. die Temperatur von unten nach oben linear ansteigt, so fließt andauernd Wärme von oben nach unten durch die  $XY$ -Ebene. Während wir es bei der inneren Reibung mit dem Transport von Bewegungsgröße durch die  $XY$ -Ebene vermöge der ihm und der fliegenden Moleküle zu tun haben, findet bei der Wärmeleitung ein Transport an Wärme, d. h. kinetischer Energie, statt. Für die pro Zeiteinheit durch die Fläche  $f$  der  $XY$ -Ebene fließende Warmemenge  $W$  bekommen wir dann analog Gl. (200) den erfahrungsgemäßen Ausdruck

$$W = -kf \frac{dT}{dz}, \quad (205)$$

d. h. eine Proportionalität mit der Größe der Fläche  $f$  und der des Temperaturfalles. Der Proportionalitätsfaktor  $k$  heißt Wärmeleitfähigkeit<sup>6)</sup>. Die kinetische Deutung von  $k$  ist nun ganz analog der des Reibungskoeffizienten  $\eta$ . Jedes Molekül, das die  $XY$ -Ebene nach seinem letzten Zusammenstoß in der Höhe oder Tiefe  $z$  passiert, transportiert durch die  $XY$ -Ebene durchschnittlich die Warmemenge  $mc_z \left( T_0 + \frac{dT}{dz} z \right)$ , wo  $m$  die Masse eines Moleküls,  $c_z$  die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen  $v$ ,  $T$  die Temperatur in der Höhe  $z$ ,

<sup>1)</sup> J. Cl. Maxwell, Phil. Mag. (4), 20, 31 (1860), 35, 214 (1863).

<sup>2)</sup> R. Clausius, Kinet. Theorie d. Gase, 2. Aufl., S. 105–136.

<sup>3)</sup> J. Stefan, Wien Ber. 47 (2), 81 (1863), 72 (2), 74 (1875).

<sup>4)</sup> L. Boltzmann, Wien Ber. 66 (3), 330 (1872), 72 (2), 458 (1875), 94, (2), 891 (1887).

<sup>5)</sup> O. E. Meyer, Kinet. Theorie d. Gase, 2. Aufl., S. 274–296. Weitere Literatur bei G. Jaeger, Kinet. Theorie d. Gase in Winkelmanns Handbuch, 2. Aufl., Bd. III, S. 749.

<sup>6)</sup> Seine Dimension im C.G.S. System ist  $\frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{ sec}} = \frac{\text{cm}}{\text{grad}} = \frac{\text{cal}}{\text{cm sec grad}}$ . Das Minuszeichen in Gl. (205) gibt an, daß, wenn  $T$  mit  $z$  wächst, der Wärmestrom entgegen der positiven  $Z$ -Achse fließt.

die durch den Ausdruck  $T = T_0 + \frac{dT}{ds} s$  gegeben ist, und  $T_0$  die Temperatur in der  $XY$ -Ebene bedeutet. Da aus den analogen Betrachtungen bei der inneren Reibung hervorgeht, daß die Werte von  $s$  die Größenordnung der freien Weglänge haben, so ist die Veränderung von  $T$  in Schichten von der Dicke dieser Größenordnung jedenfalls so gering, daß hierbei  $k$  als konstant behandelt werden kann. Aus den Betrachtungen von S. 297 ersieht man, daß jetzt die Größen  $mc_v$  und  $T$  die analoge Rolle wie früher die Größen  $m$  und  $u$  spielen. Wir brauchen daher in Gl. (203) nur  $m$  durch  $mc_v$  zu ersetzen, um den Ausdruck für  $k$  zu erhalten

$$k = \frac{nm c_v c_l'}{3} = \frac{dc_v c_l'}{3} \quad (206)$$

Ein außerordentlich wichtiges, sich hierbei ergebendes Resultat ist die Beziehung zwischen Wärmeleitfähigkeit und innerer Reibung

$$k = \eta c_v \quad (207)$$

Da  $\eta$  und  $c_v$  für ein verdünntes Gas vom Druck unabhängig sind, so folgt auch für  $k$  eine Unabhängigkeit vom Druck. Diese Unabhängigkeit erklärt sich genau so wie bei der inneren Reibung. Sind im Kubikzentimeter  $n$ -mal weniger Moleküle vorhanden, so sind allerdings  $n$ -mal weniger Wärmebeiträge zur Verfügung, da aber ihre freie Weglänge  $n$ -mal größer wird, so ist der Effekt der Wärmeleitung der gleiche wie in einem  $n$ -mal dichteren Gase. — Die Temperaturabhängigkeit von  $k$  ist insofern etwas komplizierter, als sie sowohl durch die von  $\eta$  als  $c_v$  bedingt wird. — Schließlich geht noch aus Gl. (206) hervor, daß aus der experimentell ermittelten Größe von  $k$  auch wieder die freie Weglänge berechnet werden kann.

Die oben in einfachster Form entwickelte Theorie ist keine ganz exakte. Es ist hierbei das Maxwell'sche Verteilungsgesetz nicht beachtet. Außerdem ist noch nicht genauer untersucht, welche Rolle bei der Wärmeleitung die verschiedenen Anteile von  $c_v$  spielen, die der Translations- und Rotationsenergie der Gasmoleküle sowie der Schwingungsenergie ihrer Atome entsprechen. Auch wird hierbei die für die Rotationen und Schwingungen anzuwendende Quantentheorie Modifikationen gegenüber der klassischen Theorie bedingen. Eine genau ausgearbeitete Theorie der Wärmeleitfähigkeit der verdünnten Gase liegt noch nicht vor. Soviel läßt sich aber jedenfalls behaupten<sup>1)</sup>, daß nach den experimentellen Befunden die direkt meßbaren Größen  $k$ ,  $\eta$  und  $c_v$  mit guter Annäherung die Beziehung

$$k = K \eta c_v \quad (207a)$$

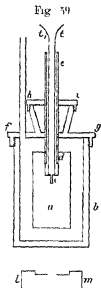
<sup>1)</sup> Siehe A. Encken, Phys. Zs. **12**, 1101–1107 (1911) u. **14**, 324–349 (1913).

aufweisen, wo  $K$  ein hauptsächlich nur mit der Zahl der Atome im Gasmolekül variierender Zahlenfaktor ist, der bei den meisten Gasen in weiten Grenzen von Druck und Temperatur unabhängig ist

### Experimentelles<sup>1)</sup>

Auf die experimentellen Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Gase können wir, wie bei der inneren Reibung, nur ganz kurz eingehen. Es sind zwei Methoden zu unterscheiden, eine rein thermische von J Stefan<sup>2)</sup> und eine elektrische von A Schleiermacher<sup>3)</sup>.

Mit Apparaten, die dem Stefanschen ähnlich waren, arbeiteten insbesondere A Kundt und E Warburg<sup>4)</sup>, sowie A Winkelmann<sup>5)</sup>, L Gietz<sup>6)</sup> und W E Pauli<sup>7)</sup>. In Fig 59 ist das Prinzip der Stefanschen Apparatur in einer von Winkelmann gegebenen Form erläutert.



Zwei ineinandergesteckte Kupferzylinder sind durch eine Gasschicht voneinander getrennt. Der innere massive Zylinder  $a$  von dem Gewicht  $G$  und der spezifischen Wärme  $c$  hat an seinem oberen Ende eine Bohrung, in welche ein Thermoelement  $t_1, t_2$  eingelassen ist. Der Zylinder  $a$  wird von dem mit Siegelack eingekitteten Glasrohr  $de$  getragen, das seinerseits mittels Kautschuckpfropfens in dem Deckel des äußeren Kupferzylinders befestigt ist. Der Zwischenraum zwischen den beiden Zylindern wird mit dem zu untersuchenden Gase von geringem Druck gefüllt. Man taucht den Apparat  $z. B.$  in Eiswasser und beobachtet die Geschwindigkeit, mit der die Temperatur des inneren Zylinders sinkt. Nennt man  $f$  das Mittel aus den beiden Zylinderoberflächen,  $\delta$  die Dicke der Gasschicht, so sieht man analog Gl (205) leicht ein, daß für die in der Zeit  $dt$

<sup>1)</sup> Vgl. auch A Fucken, Wärmeleitung in A Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd III, 1, S 795 und dieses Buch weiterhin "Wärmeleitung von Flüssigkeiten".

<sup>2)</sup> J Stefan, Wien Ber. 65, 2 45 (1872), 72, 2 (1875).

<sup>3)</sup> A Schleiermacher, Ann d Phys (3), 34, 623 (1888).

<sup>4)</sup> A Kundt u E Warburg, Ann d Phys (2), 156, 177 (1875).

<sup>5)</sup> A Winkelmann, Ann d Phys (2), 156, 497 (1876), 157, 497 (1876), 159, 177 (1876), Ann d Phys (3) 14, 34 (1881), 19, 649 (1883), 29, 107 (1886), 44, 177, 429 (1891), 48, 80 (1893).

<sup>6)</sup> Siehe die Literatur bei L Gietz, Wärmeleitung der Gase, in Winkelmanns Handb d Physik, 2 Aufl, Bd III, S 526—536.

<sup>7)</sup> W E Pauli, Inaug Diss Univ Jena 1907, Ann d Phys (3), 23, 907 (1907).

vom inneren Zylinder abgegebene Wärmemenge die angenäherte Gleichung gilt

$$-Gcd\Theta = kf \frac{\Theta - 0}{\delta} dt,$$

da die Temperatur des äußeren Zylinders  $0^\circ$  ist. Bezeichnet man den konstanten Quotienten  $\frac{kf}{Gc\delta}$  mit  $\sigma$ , so wird weiter

$$\frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dt} = -\sigma \text{ bzw. } \ln \Theta = -\sigma t + \text{Konst} = -\sigma t + \ln \Theta_0,$$

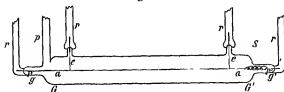
wo  $\Theta_0$  die Anfangstemperatur des inneren Zylinders ist

Aus der Gleichung

$$\Theta = \Theta_0 e^{-\sigma t}$$

folgt, daß man durch Beobachtung der Abkühlungsgeschwindigkeit des inneren Zylinders, d. h. seiner Temperaturabnahme pro Sekunde, die Größe  $\sigma$  und somit auch  $k$  bestimmen kann. Zur Bestimmung des absoluten Wertes von  $k$  müssen die Dimensionen und sonstige Konstanten der Apparatur ( $G, c$ ) bekannt sein, zur relativen Bestimmung ist dies nicht nötig, da für zwei mit der gleichen Apparatur gemessene Gase die Beziehung  $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{k_1}{k_2}$  gilt. Man muß in der Apparatur mit solchen nicht allzu großen Drucken arbeiten, daß die Konvektion<sup>1)</sup>, d. h. die Ueberführung von Wärme durch sichtbares Strömen von Gasmassen keine Rolle spielt, und man muß auch bei absoluten Bestimmungen korrektionsweise beachten, daß auch schon durch Strahlung Wärme vom inneren Zylinder zum äußeren übergeht. Indem man den Gasraum weitgehend evakuiert, wodurch jede Konvektion und Wärmeleitung unmöglich

Fig. 60



gemacht wird, kann man die zwischen dem inneren Zylinder der Temperatur  $\Theta$  und dem äußeren ( $0^\circ$ ) übergehende strahlende Wärme bestimmen<sup>2)</sup>.

Eine vorteilhaftere Methode als die Stefansche ist die erwähnte

<sup>1)</sup> Vgl. auch A. Wassiljew, Inaug. Diss. Univ. Göttingen 1905, sowie J. Langmuir, Phys. Rev. **34**, 401–422 (1912).

<sup>2)</sup> Bei absoluten Bestimmungen ist auch die Glasleitung des Rohres *de* (Fig. 59) zu beachten.

elektrische Methode nach A Schleiermacher. Eine hierzu geeignete Apparatur, wie sie mehreren Dissertationen aus dem Doernschen Institut der Universität Halle zugrunde liegt, ist in Fig 60 abgebildet.<sup>1)</sup>

In der Achse eines Glasrohres  $GG'$  ist ein dünner Platindraht  $aa'$  ausgespannt, der durch eine Stahlfeder bei  $S$  auch bei Erwärmung durch den elektrischen Strom straff gehalten wird. Der dünne Platindraht ist an beiden Enden an dickere Platindrähte angeschmolzen, die durch Quecksilber in den Rohren  $rr$  die Stromzufuhr vermitteln. Bei  $ee$  gehen dünne Platindrähte ab, die die Widerstandseinstellung eines definierten Platindrahtstückes in der Wheatstoneschen Brücke ermöglichen. Das Gas wird bei beliebigem Druck in das Glasrohr eingefüllt. Man hält die Wandung des Glasrohres durch ein äußeres Bad auf konstanter Temperatur und schickt durch den Platindraht einen elektrischen Strom. Es stellt sich ein stationärer Zustand ein, indem der Platindraht pro Sekunde ebensoviel Wärme  $Q$  durch Wärmeleitung des umgebenden Gases und Strahlung verliert, als er vom elektrischen Strom erhält.<sup>2)</sup> Diese Wärmemenge  $Q$  ergibt sich nach dem Jouleschen Gesetz zu  $J^2 W$ , wenn  $J$  die Stromstärke und  $W$  den Ohmschen Widerstand bedeutet.<sup>3)</sup> Zieht man die durch eigene Versuche ermittelte, vermögte Strahlung vom Draht nach dem Glasrohr überführte Wärmemenge  $S$  ab, so erhält man die durch Leitung überführte und bei bekannten Dimensionen von Draht und Glasrohr auch die Wärmeleitfähigkeit nach der Gleichung<sup>4)</sup>

$$Q = k \frac{2\pi l(\Theta_1 - \Theta_2)}{\ln r_2 - \ln r_1} + S,$$

wo  $l$  die Länge,  $r_1$  der Radius und  $\Theta_1$  die Temperatur des Drahtes,  $r_2$  und  $\Theta_2$  die entsprechenden Größen des Glasrohres sind. Bei relativen Bestimmungen von  $k$  braucht man wieder nicht die Apparatkonstanten zu kennen. Nach der Methode von Schleiermacher arbeiteten im Doernschen Institut (Halle) W Schwarze<sup>5)</sup>, P Günther<sup>6)</sup>, J Wachsmuth<sup>7)</sup> und W Kiev<sup>7)</sup>. Die Methode Schleiermachers ist in jüngster

<sup>1)</sup> Ans J Wachsmuth, Inaug Diss Univ Halle 1907, Fig 1.

<sup>2)</sup> Da die Temperatur der an  $ee$  unmittelbar seitlich grenzenden Platindrahtstücke die gleiche wie die des mittleren Stückes ist, findet keine Ableitung von Wärme des Mittelstückes durch den Draht statt.

<sup>3)</sup> Aus der Messung von  $W$  ergibt sich auch bei bekannten Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes die Temperatur des erhitzten Drahtes.

<sup>4)</sup> W Schwarze, Inaug-Diss Univ Halle 1902, S 10, siehe auch O D Chwolson, *Lehrb d Phys* Bd III, S 346.

<sup>5)</sup> P Günther, Inaug Diss Univ Halle 1906.

<sup>6)</sup> J Wachsmuth, Inaug-Diss Univ Halle 1907.

<sup>7)</sup> W Kiev, Inaug Diss Univ Halle 1912.



Zeit durch Arbeiten aus dem Neinstschen Institut vervollkommenet worden (R Goldschmidt<sup>1)</sup>, A Eucken<sup>2)</sup>)

Was nun die experimentell ermittelten Daten anlangt, so fand z. B. J. Stefan<sup>3)</sup> für  $k$  bei Luft von 750 mm den Wert 0,0000555, bei Luft von 428 mm Druck den Wert 0,0000552. A. Eucken<sup>2)</sup> gibt nach den neuesten Bestimmungen folgende auf eine Temperatur von 273,1° abg. sich beziehende Daten, denen als Standardwert für  $k$  von Luft dieser Temperatur die Zahl 0,0000566 (CGS-System) zugrunde gelegt ist<sup>4)</sup>. Einige Zahlenwerte sind nach A. Eucken (l. c.) in Tab. 25 zusammengestellt.

Tabelle 25

	$k \cdot 10^7$	$\eta \cdot 10^7$	$c_v$	$K$
He	3360	1876	0,746	2,40
Ar	990	2103	0,0715	2,49
H <sub>2</sub>	8970	870	2,88	1,965
N <sub>2</sub>	566	1076	0,177	1,905
O <sub>2</sub>	570	1922	0,155	1,918
CO	542,5	1672	0,177	1,835
NO	555	1794	0,1655	1,870
Cl <sub>2</sub>	182,9	1237	0,082	1,808
SO <sub>2</sub>	195,0	1183	(0,103)	(1,601)
CO <sub>2</sub>	387,0	1880	0,1700	1,628
N <sub>2</sub> O	851,5	1962	0,1575	1,640
CS <sub>2</sub>	161,5	924	(0,11)	(1,59)
H <sub>2</sub> S	304,5	(1184)	0,180	(1,485)
H <sub>2</sub> O	(429)	1006	0,342	(1,2)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	440	943	(0,295)	(1,58)
NH <sub>3</sub>	513,5	926	0,388	1,429
CH <sub>4</sub>	714,5	1020	0,405	1,715
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	407	906,6	0,293	1,53
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	426	855	(0,29)	(1,51)

In dieser Tabelle ist die Größe  $K$  die von Gl. (207a). Für einige organische Substanzen sind bei 373° abg. die Werte in Tab. 26 verzeichnet (A. Eucken, l. c.)

<sup>1)</sup> R. Goldschmidt, Phys. ZS. **12**, 417—424 (1911) mit Abbildung der Apparatur. Siehe auch dieses Buch weiter unten Abschnitt „Wärmeleitung von Flüssigkeiten“.

<sup>2)</sup> A. Eucken, Phys. ZS. **12**, 1101—1107 (1911), **14**, 324—332 (1913).

<sup>3)</sup> J. Stefan, Wien. Ber. **72**, 2 (1875).

<sup>4)</sup> Für Luft von 214° abg. bzw. 123,5° abg. find P. A. Eckerlein [Ann. d. Phys. (4), **3**, 120 (1900)] die Werte 0,00003678 bzw. 0,00002146.

Tabelle 26

	$h \cdot 10^7$	$q \cdot 10^7$	$c$	$K$
Benzol	114,4	940,2	0,298	1,491
Isopentan	352,7	885,1	0,4237	1,412
Äthyläther	527,8	967,1	0,427	1,274
Chloroform	251,9	1307	0,181	1,362
Äthylacetat	986,2	954,6	0,349	1,192
Aceton	998,5	942,6	0,337	1,255
Alkohol	498,0	1090	0,35	1,285

Endlich kann man die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur aus den ebenfalls von A. Eucken gegebenen Tab 27 entnehmen

Tabelle 27

	$T$	$\frac{h_T}{h_{000}}$	$\frac{q_T}{q_{000}}$	$\frac{h_T q_0}{h_0 q_T} = \frac{K_T c_{v,T}}{K_0 c_{v,0}}$	$c_v$ beob	$K$
He	81	0,441	$\left. \begin{matrix} 0,468 \\ 0,481 \end{matrix} \right\}$	0,474	2,98	2,28
	21	0,111	0,184			
Ar	99,6	0,364	$\left. \begin{matrix} 0,352 \\ 0,788 \end{matrix} \right\}$	1,094	[2,98]	2,57
	194,6	0,771	0,791			
H <sub>2</sub>	81	0,383	$\left. \begin{matrix} 0,417 \\ 0,411 \end{matrix} \right\}$	0,754	3,16	2,25
	21,0	0,0811	0,107			
	81,6	0,322	$\left. \begin{matrix} 0,331 \\ 0,112 \end{matrix} \right\}$			
N <sub>2</sub>	81,6	0,322	0,112	0,965	4,60	1,98
O <sub>2</sub>	194,6	0,745	0,711	0,988	4,82	1,94
	81,6	0,302	0,330	0,900	4,90 (12)	(1,74)
CO	194,6	0,730	0,764	0,917	4,90	1,76
	81,6	0,302	0,337	0,896	4,62	1,76
CO	194,6	0,656	0,745	0,88	$\left. \begin{matrix} 5,70 \\ [5,96] \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} 1,66 \\ [1,59] \end{matrix} \right\}$
	NH <sub>3</sub>	217,5	0,764	0,817	0,936	[5,96]
CH <sub>4</sub>	194,6	0,702	0,770	0,912	[5,96]	1,702
	91	0,314	0,340	0,924	[3,96]	1,725
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	209	0,626	0,780	0,808	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	200	0,631	0,765	0,825	—	—

Bezüglich der Diffusion verdünnter Gase, bei welcher statt Bewegungsgröße, wie bei der inneren Reibung, und statt kinetischer Energie, wie bei der Wärmeleitung, vielmehr ponderable Masse durch die  $XY$ -Ebene transportiert wird, sei auf das Spätere verwiesen.

## β) Verhalten der Gase im ganz verdünnten Zustand

### 1. Apparate zur Herstellung von Gasverdünnungen<sup>1)</sup>.

Da die physikalische Chemie sich vielfach mit Erscheinungen in ganz verdünnten Gasen beschäftigt, wollen wir einen kurzen Blick auf die Apparate werfen, die zur Herstellung von Gasdrücken, die beträchtlich kleiner als 1 Atm sind, dienen. Diese Apparate (Luftpumpen) gehen auf Otto v. Guericke (1602—1686) zurück, der die bekannten Kolbenluftpumpen erfand. Die Kolbenluftpumpen lassen keine hohen Gasverdünnungen erreichen, weil der feste Kolben in seiner Gestalt nicht vollkommen dem Zylinder, in dem er sich bewegt, anzupassen ist und wegen seiner geringen Anschmiegsamkeit stets tote Räume (namentlich in der untersten Stellung des Kolbens im Zylinder) übrig bleiben. Betrachtliche Verbesserungen der Kolbenluftpumpen stellen die Oelluftpumpen (Geirypumpen)<sup>2)</sup> sowie die Kapselpumpen<sup>3)</sup> nach W. Gaede dar. — Ein außerordentlich wichtiger Schritt in der Entwicklung der Luftpumpentechnik war der Ersatz des festen Kolbens durch das flüssige, anschmiegsame, ebenfalls als Kolben wirkende Quecksilber, das bei den allbekannten Quecksilberluftpumpen nach Geißler, A. Toepler<sup>4)</sup>, F. Neesen<sup>5)</sup> und E. Bessel-Hagen<sup>6)</sup> verwendet wird. Eine besonders bequeme und wirksame Form der Quecksilberluftpumpen stellt die 10-

<sup>1)</sup> Siehe v. B. den Artikel von W. Gaede über „Luftpumpen“ im Handwörterbuch der Naturwissenschaften, Bd. 6, S. 498—508 (1913), ferner K. Scheel, Die Entwicklung der Luftpumpe, Deutsche Mechanikerzeitung 1912, S. 233—235 und 241—248, Müller-Pouillet-Pfaundler, Lehrbuch der Physik, 10. Aufl., Bd. I, S. 471—512, O. B. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd. I, S. 450—459, M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 3—16, Biannschweig, F. Vieweg u. Sohn 1905, F. Auerbach, Luftpumpen in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. I, S. 1316—1330.

<sup>2)</sup> Müller-Pouillet-Pfaundler, Lehrbuch der Physik, 10. Aufl., Bd. I, S. 483.

<sup>3)</sup> Siehe die Sonderpreisliste IV a der fabrikerenden Firma E. Leybolds Nachfolger, Köln a. Rh., S. 14 f.

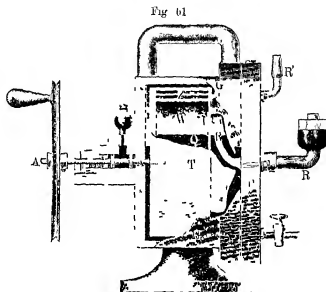
<sup>4)</sup> A. Toepler, Dingle's Journal 163, 426 (1862).

<sup>5)</sup> F. Neesen, Ann. d. Phys. (3), 3, 608 (1878).

<sup>6)</sup> E. Bessel-Hagen, Ann. d. Phys. (3), 12, 425 (1881).

tierende Quecksilberpumpe von W. Gaede<sup>1)</sup> da, die wir kurz beschreiben wollen.

Bei der rotierenden Quecksilberluftpumpe nach Gaede ist in erster Linie zu beachten, daß diese Pumpe nur in Verbindung mit einer Vorpumpe arbeitet, der die Aufgabe zufällt, das zu evakuierende Gefäß bis auf einen Druck von 10 bis 30 mm Quecksilber zu entleeren. Fig. 61



stellt einen Vertikalschnitt längs der Achse der Gaedepumpe, Fig. 62 die Vorderseite der Pumpe und Fig. 63 die Hinterseite der Pumpe (Glasarmatur) da.

In Fig. 61 sieht man ein zylindrisches gußeisernes Gehäuse *G*, welches unten bei *P* durch eine die ganze Hinterseite bildende 2 cm dicke Glasplatte verschlossen ist. Diese Glasplatte ist mittels des Eisenringes *P* an das Gehäuse geschraubt und durch einen Gummiring abgedichtet. Das gußeiserne Gefäß ist bis *Q* mit Quecksilber gefüllt. In dem Gehäuse kann die Porzellantrommel *T* rotieren, die auf der Achse *A* sitzt und durch das in Fig. 61 ersichtliche Rad entweder von Hand oder mittels eines Elektromotors in Drehung versetzt wird. Die Achse *A* ist durch eine Quecksilberstopfbüchse nach außen abgedichtet<sup>2)</sup>. Durch

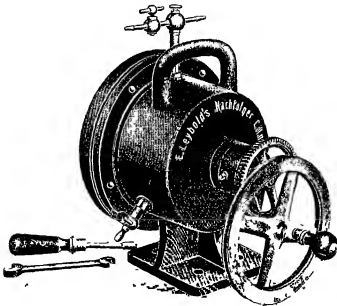
<sup>1)</sup> W. Gaede, *Verh. d. D. Physik. Ges.* 7, 287 (1905), 9, 689 (1907), Sonderpreisliste IV v. den fabrizierenden Firma E. Leybolds Nachfolger, Köln a. Rh., S. 26 ff.

<sup>2)</sup> Bezüglich Stopfbüchsen etc. sei auf das vorzüglich geschriebene Werkchen R. Vater, *Die Maschinenelemente*, Bd. 301 aus *Natur und Geneswelt*, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1910 verwiesen.

die hintere Glasplatte führten bei der älteren Konstruktion der Pumpe (Fig 61) drei eingeschliffene Glasrohre. Das mittlere Rohr  $R$  führte zu dem zu evakuierenden Gefäß, das obere  $R'$  zu der Vorpumpe und das unterste trug einen Hahn, der bei der Montierung der Pumpe zum Füllen bzw Ablassen des Quecksilbers dient.

Bei der neueren Konstruktion (Fig 63) gehen das obere Rohr  $R'$  und das untere nicht durch die Glasplatte, sondern zweigen von dem Gehäuse  $G$  ab ( $\rho$  und  $H$  in Fig 63). Aus Fig 61 ersieht man, daß das Rohr  $R'$  in einen von Quecksilber freien, außerhalb der Trommel  $T$  gelegenen Vorraum des Gehäuses  $G$  führt, dagegen das Rohr  $R$  in eine innerhalb der Trommel befindliche Vorlammer hineinreicht. Wir lassen nun die Trommel noch nicht rotieren, sondern betrachten noch Fig 63 genauer. Auf das mittlere Rohr  $R$  ist bei  $L$  mittels Schliff ein Glasrohr aufgesetzt, das ein Trockenrohr mit  $P_2O_5$ , bei  $t$ , einen Schliff zum

Fig 62



Ansatz des zu evakuierenden Gefäßes bei  $E$  und endlich noch ein kleines rohes Manometer bei  $M$  trägt. Das Rohr  $\rho$  (entsprechend Rohr  $R'$  in Fig 61) wird bei  $s_2$  mit der Vorpumpe, z. B. Wasserstahlpumpe oder Kapselpumpe, bei  $s_1$  mit dem Ansatz  $\alpha$  des Manometers  $M$  durch Vakuumschlauch verbunden. Laßt man nun die Vorpumpe laufen, so evakuiert sie sowohl den Vorraum in  $G$  (über  $\rho$ ), als auch das zu entleerende Ge-

faß bei  $E$  (über  $s_2, s_1, a, E'$ ). Erreicht man ein Vakuum von ca 10 bis 20 mm Hg, so sinkt das Quecksilber, das zunächst den rechten Schenkel von  $M$  völlig erfüllte, bis zu der in diesem Schenkel markierten Grenzlinie herab, und es steigt gleichzeitig die Quecksilberoberfläche im linken Schenkel ( $O$ ) von der unteren markierten Linie zu oberen. Hierdurch wird die Verbindung  $s_1, a, F, E'$  unterbrochen, das zu entleerende Gefäß

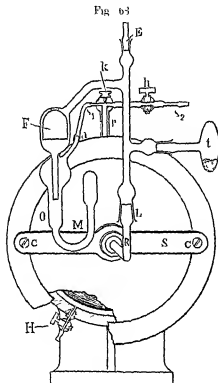
(bei  $E$ ) ist nicht mehr mit der Vorpumpe in Verbindung, sondern kann nur mehr über  $R$  evakuiert werden. Dagegen bleibt der außerhalb der Trommel befindliche Vorraum  $G$  (Fig 61) über  $s_2$  andauernd mit der Vorpumpe in Verbindung.

Von jetzt ab muß die Porzellantiommel in Rotation versetzt werden. Ihre Wirksamkeit wird durch Fig 64 demonstriert, die ein auf der Rotationsachse vertikaler Querschnitt der Pumpe ist.

Fig 64 zeigt, daß die Porzellantiommel aus drei gleichen Kammern, die durch Querwände gebildet werden, besteht. Die Kammern sind gegeneinander im zentralen Teil der Trommel nicht durch starre Wände, sondern nur durch Quecksilber abgeschlossen. Jede Kammer besitzt in ihrer Hinterwand ein Loch  $L$  (Fig 61

und 64), durch welches sie mit dem Rohr  $R$  und dem zu entleerenden Gefäß in Kommunikation treten kann.

Die Trommel hat nicht eine einfache Mantelwand, sondern drei Mantelwände, die etwa spiralförmig von innen nach außen laufen, die Trommelboden vorne und hinten sind ebene Flächen. In Fig 64 ist ein Moment gezeichnet, in dem die von  $M$  und  $Z_1$  gebildete Kammer  $W_1$  sich teilweise über dem Quecksilber befindet. Durch  $L_1$  steht  $W_1$  mit  $R$  und dem zu evakuierenden Gefäß in Verbindung. Die Trommel dreht sich nun entgegengesetzt dem Uhrzeiger. Es vergrößert sich somit der über dem Quecksilber befindliche Raum von  $W_1$ , dieser Raum saugt Gas aus dem zu evakuierenden Gefäß an. Es ist dies im Effekt gerade so, als ob der durch das Quecksilber gebildete Kolben immer



weiter aus dem Gefäß  $W_1$  herausgezogen wurde<sup>1)</sup> — Im Laufe der Rotation gelangt die Kammer  $W_1$  in die Lage der in Fig. 64 gezeichneten Kammer  $W_2$ , das Loch  $L_2$  ist unter Quecksilber getaucht, die Kammer  $W_2$  steht nicht mehr mit dem zu entleeren Gefäß in Verbindung. Das Gas wird bei fortgesetzter Drehung der Trommel aus der immer weiter im Quecksilber versinkenden Kammer  $W_2$  zwischen den Wänden  $Z_1, Z_2$  in den Vorraum getrieben, aus dem es durch  $R'$  bzw.  $r$  vermittels der Voipumpe weggeschafft wird. Der Effekt beim Hinaustreiben des Gases ist derselbe, als ob der durch das Quecksilber gebildete Kolben immer weiter in der Kammer  $W_2$  vorwärts gestoßen würde<sup>2)</sup> — Das Prinzip der Pumpe besteht also darin, daß beim Auftauchen der Kammern aus dem Quecksilber ein sich räumlich vergrößerndes Toricellisches Vakuum entsteht, das durch  $L$  mit dem zu entleeren Gefäß in Verbindung tritt, während beim Hinabsteigen der Kammern durch Verkleinerung des Gasraumes das Gas hinausbefördert wird. Ein großer Vorteil der Pumpe besteht in ihrer kontinuierlichen und raschen Arbeitsweise, sowie darin, daß bei Benutzung eines Vorvakuaums die Höhenunterschiede des Quecksilbers innerhalb und außerhalb der Trommel nur 10–20 mm betragen, so daß die Pumpe sehr kompakt sein kann. — Mit der Gaedepumpe erreicht man einen kleinsten Gasdruck von  $10^{-5}$  mm Quecksilber, wenn man eine Kapselpumpe als Voipumpe benutzt. Ein stärkeres Vakuum wird durch die nun sehr allmählich zu entleeren, an Glas und Gehäusemetall adhären den Gasschichten verhindert. Zu dem erwähnten Gaspartialdruck von  $10^{-5}$  mm gesellt sich noch der Quecksilberdampfdruck, der bei Zimmertemperatur ca.  $10^{-7}$  mm Hg beträgt. Durch geeignete Vorsichtsmaßregeln (Einschalten eines mit flüssiger Luft gekühlten Gefäßes zwischen Pumpe und zu evakuierenden Gefäß, in dem sich die Hg-Dämpfe kondensieren), kann man den Quecksilberdampf fast vollständig am Eintritt in das Versuchsgefäß hindern. Man könnte meinen, daß man auf diese Weise mit der Gaedepumpe kein Gefäß auf einen

Fig. 64



<sup>1)</sup> In der Tat bewegt sich nicht wie bei den alten Kolbenpumpen der Kolben gegen das Gehäuse, sondern das Gehäuse gegen den (Quecksilber) Kolben.

<sup>2)</sup> Während des Anstrebens des Gases aus  $W_2$  saugt die aufsteigende Kammer  $W_1$  Gas an.

kleineren Gasdruck evakuieren konnte, als auf den Quecksilberdampfdruck bei Zimmertemperatur, der ca  $10^{-6}$  mm Hg beträgt. Dies konnte man aus der Vermutung schließen, daß ebenso wie bei gewöhnlichem Druck, so auch in hohem Vakuum in jedem Querschnitt der Apparatur der gleiche Gastotaldruck herrschen müsse. Nennt man  $p_{no}$  den Dampfdruck des Quecksilbers in der Gaedepumpe,  $p_1$  den Gaspartialdruck ebendasselbst und  $p_2$  den Gasdruck in dem an die Gaedepumpe angeschlossenen zu evakuierenden Gefäß, das infolge der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage keine Quecksilberdämpfe enthält, so würde man nach den Verhältnissen bei gewöhnlichen Drücken annehmen, daß die Gleichung

$$p_{no} + p_1 = p_2$$

besteht. Dem ist aber, wie W. Gaede<sup>1)</sup> gezeigt hat, durchaus nicht so, sondern bei nur einigermaßen weiten Rohrleitungen gilt für hohe Vakua infolge der eigentümlichen dann auftretenden Verhältnisse (s. w. u.) nahezu  $p_1 = p_2$ . Der Totaldruck ist also in den verschiedenen Teilen der Apparatur nicht derselbe. — Es sei noch erwähnt, daß man mit der Toeplerpumpe nach viel längerer Zeit höchstens einen Gaspartialdruck von  $2,5 \cdot 10^{-6}$  mm Hg erreicht.

Auf einem ganz anderen Prinzip, nämlich dem Mitreißen von Gas durch fallende Flüssigkeiten, beruht die allgemein verbreitete Wasserstrahlpumpe von R. Bunsen und die Sprengelsche Quecksilberfallpumpe, die von G. W. A. Kahlbaum<sup>2)</sup> und von L. Zehnder<sup>3)</sup> verbessert wurde. Mit ersterer erreicht man 10 bis 20 mm Hg (Wasserdampfspannung bei Zimmertemperatur), mit letzterer höchstens  $10^{-3}$  mm Hg. — Ein weiteres verschiedenes, von J. Dewar eisenommenes Prinzip zur Erzielung hoher Vakua besteht in der Adsorption von Gasen durch Kohle oder andere poröse Körper, die durch flüssige Luft abgekühlt werden. Eine sehr geeignete Form der hierzu nötigen Apparatur ist von A. Wohl und M. S. Losanitsch<sup>4)</sup> angegeben worden. Bei Benutzung eines guten Vorvakua erzielt man bis zu  $10^{-6}$  mm Hg. — Die wieder auf einem anderen Prinzip basierende, in jüngster Zeit konstruierte Molekularluftpumpe von W. Gaede, die die bisher wirksamste Pumpe darstellt, werden wir weiter unten kennen lernen.<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> W. Gaede, *Äußerer Reibung der Gase, Habilitationsschrift, Freiburg i. Br.* 1910, *Ann. d. Physik* (4), **41**, 289—336 (1912).

<sup>2)</sup> G. W. A. Kahlbaum, *Ann. d. Phys.* (3), **53**, 199 (1894).

<sup>3)</sup> L. Zehnder, *Ann. d. Phys.* (4), **10**, 621 (1903).

<sup>4)</sup> A. Wohl u. M. S. Losanitsch, *Ber. d. chem. Ges.* 4144—4154 (1905), mit Abbildung der Apparatur S. 4151.

<sup>5)</sup> Vgl. zu obigem K. Scheel u. W. Heuse, Prüfung der Methoden zur Herstellung hoher Vakua, *ZS. f. Inst. 29*, 46—50 (1909).



## 2 Manometer zur Messung kleiner Gasdrücke<sup>1)</sup>

Will man Gasdrücke zwischen 1 Atm und einigen Zentimetern Quecksilber messen, so bedient man sich der gewöhnlichen bekannten Quecksilbermanometer, die die Höhe der Quecksilbersäule zu messen gestatten, deren Druck gleich der Differenz zwischen der Atmosphäre und dem zu messenden Gasdruck ist. Die Ablesung der Quecksilberhöhe wird hierbei durch Verwendung eines Kathetometers verschafft.<sup>2)</sup>

Handelt es sich um Messung von Gasdrücken in dem Bereich von 30 mm bis  $10^{-2}$  mm Quecksilber, so kann man sich der Spitzenmanometer bedienen, die zuerst von Lord Rayleigh<sup>3)</sup> erdonnen und von K Scheel und W Heuse<sup>4)</sup> vervollkommen wurden. In Fig 65 ist die Form des Manometers abgebildet, die K Scheel und W Heuse für Gasdrücke von 5 mm bis  $10^{-2}$  mm Hg angewendet haben.

Das als Differentialmanometer fungierende Instrument besteht aus zwei gleich großen Glaskugeln *BB* von ca 25 mm Durchmesser, welche gabelförmig zu einem gemeinsamen Stiel *A* verbunden sind. Der untere Teil der Glaskugeln und der Stiel *A* sind mit Quecksilber gefüllt und mittels Vakuumschlauches mit dem Quecksilberreservoir *D* in Verbindung. Von den Kugeln *BB* führen federnde Glasrohre *CC* zu den zu untersuchenden Gasgefäßen. Es seien zunächst die Drücke in beiden Kugeln gleich, indem z. B. *CC* beiderseits mit dem Vakuum einer Gaedepumpe (z. B.  $10^{-6}$  mm Hg) verbunden sind. In den Kugeln *BB* sind zwei gleiche Glasspitzen eingeschmolzen, die an ihrer Rückseite aus Stabilitätsgründen durch den Bügel *G* verbunden sind. Die Glaskugeln und die mit ihnen fest verbundenen Teile sind auf einer Messingplatte *M* fest montiert. Die Messingplatte selbst ist wieder um eine zur Zeichenebene senkrechte Achse drehbar. Als Achse dient die Stahlschneide *S*, auf welcher die Messingplatte mit der Pfanne *P* aufgehängt

<sup>1)</sup> Siehe den Artikel von W Meißner über „Manometer“ im Handwörterbuch d. Naturwissenschaften, Bd 6, S 716, ferner W Heuse, ZS f. Unterz. 26, 247 (1913), sowie F Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, 11. Aufl., S 131 bis 137, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1910 und F Anerbach, Manometer in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., S 1311—1316.

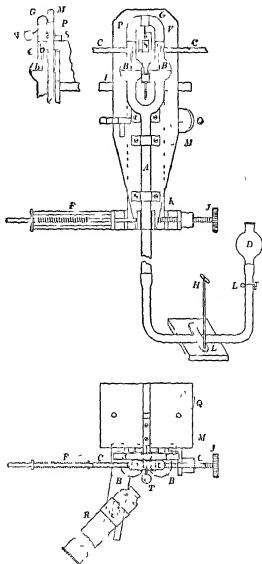
<sup>2)</sup> Ein sehr schon konstruiertes, herbares Quecksilbermanometer für Drücke bis hinab zu 100 mm siehe z. B. bei K Scheel u. W Heuse, ZS f. Instk. 30, 45—47 (1910), ein einfach herzustellendes Quecksilbermanometer mit Nullpunktseinstellung und Visierlinse bei A Wohl, Ber. d. chem. Ges. 36, 674—676 (1903).

<sup>3)</sup> Lord Rayleigh, Phil. Trans. A 196, 205 (1901), ZS phys.-Chem. 37, 718 (1901).

<sup>4)</sup> K Scheel u. W Heuse, ZS f. Instk. 29, 344—349 (1909).

ist Die Drehung wird durch Bewegung der an dem Ansatz *K* in einer vertikalen Nute angreifenden Schraube *J* bewirkt, welche ein Stift entgegenwirkt, der durch Federkraft den Ansatz *K* gegen die Schraube

Fig. 65



drückt Durch Heben oder Senken des Quecksilberspiegels bei *B* mittels der von *H* zu betätigenden Schlauchklemme sowie durch Neigen mittels der Schraube *J* bringt man die beiden Glasspitzen mit dem Quecksilber

in Berührung<sup>1)</sup> Die Einstellung erfolgt unter Beobachtung durch das mit  $M$  fest verbundene Mikroskop  $R$ , in dessen Gesichtsfeld vermittels des totalreflektierenden Prismas  $T$  die Bilder der beiden Spitzen unmittelbar nebeneinander gebracht werden  $Q$  ist ein Gegengewicht — Bei gleichem Druck in beiden Kugeln  $B$  stehe zunächst der Apparat bei eingestellten Spitzen vertikal Ein kleiner vertikaler Spiegel  $V$  ist mit dem Bügel  $G$  so verbunden, daß seine Mitte in der Verlängerung der Drehungsachse  $S$  sich befindet und diese in seine zu Zeichenebene senkrechte Ebene fällt Bei Spiegel steht zunächst bei beiderseits gleichem Druck genau vertikal Tritt nun eine Druckdifferenz ein, bleibt z B die linke Kugel  $B$  mit dem Vakuum (z B  $10^{-5}$  mm Hg) in Verbindung, während die rechte Kugel z B 1 mm Druck erhält, so sinkt das Quecksilber in der rechten Kugel und steigt in der linken Um jetzt wieder die beiden Spitzen auf die Quecksilberoberflächen einzustellen, muß man den Apparat ein wenig in Richtung des Uhrzeigers drehen<sup>2)</sup> Den Drehungswinkel des Spiegels und somit den Höhenunterschied der beiden Quecksilberflächen kann man durch Beobachtung mit einer vertikalen, dem Spiegel  $S$  parallelen Skala und mit dem Feinrohr ermitteln Ist der Drehungswinkel  $\sigma$ , der mit Hilfe eines Komparators gemessene Abstand der beiden Spitzen  $d$ , der Höhenunterschied der beiden Quecksilberkuppen  $h$ , der Abstand von Spiegel und Skala  $D$ , der Skalenausschlag  $H$ , so gelten die Gleichungen

$$h = d \sin \sigma \quad \text{und} \quad H = D \tan 2\sigma,$$

woraus bei bekanntem  $H, D$  und  $d$  die Größe  $h$  zu berechnen ist Scheel und Heuse bestimmten mit diesem Manometer z B den Wasserdampfdruck von  $0^\circ \text{C}$  zu 4,5788 mm Hg mit einem Fehler von  $\pm 0,0006$  mm<sup>3)</sup> Analoge Manometer stammen von M Thiesen<sup>4)</sup>, sowie von E Heiling<sup>5)</sup>

Will man noch kleinere Gasdrucke von ca  $2 \cdot 10^{-3}$  bis zu ca  $10^{-5}$  mm Hg messen, so kann man sich des einfachen Vakuummeters

<sup>1)</sup> Genauer gesagt, bringt man die beiden Glaspitzen in beiden Kugeln in gleiche und sehr kleine Abstände von den Quecksilberoberflächen was man aus der gegenseitigen Lage zwischen den Spitzen und ihren Spiegelbildern im Quecksilber beurteilt

<sup>2)</sup> Während die Hg Flächen durch die Drehung ihren Ort im Raume nicht ändern, verändern die Spitzen hierbei ihre Lage zu ihnen

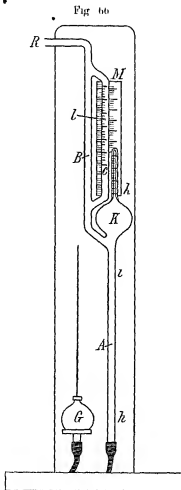
<sup>3)</sup> Die schöne Konstruktion des Manometers für Drucke bis hinauf zu 90 mm Hg (siehe ebenfalls bei K Scheel u W Heuse, ZS f Instk 20, 347 (1909)) Die Manometer von Scheel u Heuse werden von E Leybolds Nachfolger, Köhn u Rheinholdt hergestellt — Es ist klar, daß bei dem geschilderten Differentialmanometer der auf beiden Seiten gleich wirkende Hg Partialdruck nicht mitgemessen wird

<sup>4)</sup> M Thiesen, ZS f Instk 6, 89 (1886), 24, 276 (1904)

<sup>5)</sup> E Heiling, Ann d Phys (4) 21 300 (1906)

nach Atago bzw MacLeod bedienen, welches in Fig 66 abgebildet ist

Die Kugel  $K$  mit angeetzter, oben geschlossener Kapillare  $k$  steht einerseits mit dem Quecksilberreservoir  $G$ , andererseits durch  $B$  mit dem



bei  $R$  angesetzten, zu evakuierenden Gefäß in Verbindung. Von  $B$  zweigt eine Rohre  $C$  ab, die dicht neben der Kapillare  $k$  verläuft. Das Volumen der Kugel  $K$  ist genau bekannt, z. B. 500 ccm. Ebenso ist das Volumen der Kapillaren  $k$  genau ausgemessen. Die Kapillare  $k$  trägt Marken eingezt, neben die das Volumen vom oberen Ende der Kapillare bis zur Marke in Kubikzentimetern angegeben ist. — Das Meßprinzip des Apparates ist nun das folgende: Da kleine Gasdrücke schwer meßbar sind, komprimiert man bekannte große Gasvolumina (Gasvolumen der Kugel  $K$ ) sehr kleinen Druckes auf kleine, ebenfalls genau bekannte Volumina, wobei der Druck meßbare Beträge erreicht, aus denen nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz die ursprünglichen kleinen Drucke ermittelt werden können. — Man führt dies mit dem Apparat von Fig 66 folgendermaßen aus: Durch Heben des Gefäßes  $G$  läßt man das Quecksilber in dem Rohre  $A$  steigen, bis es die Kugel  $K$  an der Abzweigstelle von  $B$  von dem Gefäß, dessen Gasdruck gemessen werden soll, abschließt. Im Moment dieses Abschlusses ist der Gasdruck in  $K$  und in dem zu untersuchenden Gefäß gleich groß. Hebt

man  $G$  weiter, so wird das Gas in  $G$  durch das steigende Quecksilber komprimiert<sup>1)</sup>. Man hebt z. B. das Quecksilber so lange, bis es sich in der Kapillare  $k$  auf die untere Marke 0,2 ccm einstellt. Man liest dann den Höhenunterschied des Quecksilbers in  $C$  und  $k$  mittels des hölzernen Maßstabes  $M$  ab<sup>2)</sup>. Es sei z. B. 75 mm. Wenn nun kein Druck auf

<sup>1)</sup> Das Quecksilber steigt auch gleichzeitig in  $B$ .

<sup>2)</sup> In  $C$  steht das Quecksilber höher als in  $k$ .

dem Quecksilber in *C* lastete, würde der Gasdruck in *h* jetzt 75 mm Hg, im nicht komprimierten Zustand also  $\frac{75 \cdot 0,2}{500} = 0,03$  mm sein. Man sieht, daß man den Gasdruck von 0,03 mm im Schenkel *C* gegenüber den 75 mm Hg bei der Messung vernachlässigen kann. Komprimiert man bei stärkerem Vakuum das Gas in der Kapillare *h* z. B. bis 0,01 cm, so kann man die Niveaudifferenz des Quecksilbers in *h* und *C* z. B. auch auf einer in *C* eingezogenen Teilung ablesen. Beträgt diese Differenz z. B. 7 mm, so war der zu messende Gasdruck  $\frac{7 \cdot 0,01}{500} = 0,00014$  mm.

— Ein sehr kompendioses Vakuummeter stellt das Mac Leodsche Manometer in der Form dar, die ihm W. Gaede<sup>1)</sup> gegeben hat. Eine ebenfalls sehr bequeme, verkürzte Form des Mac Leodschen Vakuummessers ist von A. Wohl und M. S. Losanitsch<sup>2)</sup> angegeben.

Aus der Arbeitsweise des Mac Leodschen Manometers erhellt klar, daß dieses Instrument die Spannung des Quecksilberdampfes und leicht kondensierbarer Fettdämpfe für den Raum, dessen Gasdruck gemessen werden soll, nicht angibt. Prießt man nämlich das große Gasvolumen aus *K* (Fig. 66) in die Kapillare bis zu einem meßbaren Druck von einigen Millimetern Hg zusammen, so steigen die kleinen Dampfdrücke von Hg und Fett nicht bei der Kompression an, sondern bleiben konstant klein<sup>3)</sup>. Sie machen sich dabei, weil sie die Größenordnung von  $10^{-6}$  mm beibehalten, neben dem gemessenen Druck des komprimierten Gasvolumens von einigen Zentimetern Hg nicht bemerkbar<sup>4)</sup>. Will man den Gasdruck in Räumen, die unter den Dampfdruck des Quecksilbers bei Zimmertemperatur evakuiert sind, mit dem Mac Leodschen Manometer messen, so muß man, um den Uebertritt von Hg-Dämpfen aus dem Manometer in die Versuchsraume zu hindern, ein mit flüssiger Luft gekühltes Gefäß zwischenschalten. Bei in dem Mac Leodschen Manometer gemessene Gaspartialdruck ist dann nach W. Gaede (vgl. S. 320) gleichzeitig der zu messende Totaldruck in dem zu untersuchenden Gefäß. — K. Scheel und W. Heuse<sup>5)</sup> haben gezeigt, daß bei sorgfältiger Trocknung des Instrumentes und des zu messenden Gases das Mac Leodsche Manometer noch bis zu Drücken von

<sup>1)</sup> Siehe die Sonderprospekte IV a der fabrizierenden Firma E. Leybolds Nachfolger, Köln u. Rh., S. 49 ff.

<sup>2)</sup> A. Wohl u. M. S. Losanitsch, Ber. d. chem. Ges. 38, 4149–4154 (1905).

<sup>3)</sup> Der Dampfdruck einer Flüssigkeit ist bei konstanter Temperatur konstant (s. w. u.).

<sup>4)</sup> Der Quecksilberdampfdruck fällt übrigens auch schon deshalb fort, da er in beiden Schenkeln des Mac Leodschen Manometers gleich wirkt.

<sup>5)</sup> K. Scheel u. W. Heuse, Verh. d. D. Phys. Ges. 10, 785–795 (1902), ib. 11, 18 (1909).

$10^{-5}$  mm Hg (also bis zu ca  $10^6$ -fachen Kompressionen des Gases in der Kugel *K* [Fig. 66]) zu exakten Messungen brauchbar ist. K. Scheel und W. Henne kontrollierten nämlich das MacLeod'sche Manometer mit Hilfe eines hochempfindlichen Membranmanometers<sup>1)</sup>. Bei diesem Instrument werden die Ausbauchungen einer Kupfermembran von 0,03 mm Dicke, die zwei Kammer mit einer zu messenden Gasdruckdifferenz trennt, mit Hilfe einer optischen Interferenzmethode festgestellt. Das Instrument wird im Gebiet höherer Druckdifferenzen mit Hilfe des Rayleigh'schen Manometers geeicht und läßt aus der beobachteten Ausbauchung der Membran auch sehr kleine Druckdifferenzen berechnen, da Ausbauchung und Druckdifferenz einander proportional gehen. Es lassen sich nach einer in der Originalarbeit einzusehenden Methode mit diesem Instrument noch Drücke von  $10^{-6}$  mm Hg feststellen, wobei ebenfalls die Quecksilberdämpfe nicht mitgemessen werden. Ein sehr interessantes absolutes Manometer, das den Quecksilberdampfdruck und den der übrigen Dämpfe mißt, ist endlich von M. Knudsen<sup>2)</sup> konstruiert worden.

### 3. Die exakte Erfüllung der Gasgesetze im verdünnten und sehr verdünnten Zustand<sup>3)</sup>

Es sind zahlreiche Untersuchungen angestellt worden, um die exakte Gültigkeit des allgemeinen Gasgesetzes bei kleinen Gasdrücken darzutun. Man beschränkte sich hierbei vorwiegend auf Versuche bei Zimmertemperatur, prüfte also, ob bei dieser konstanten Temperatur die Gase dem Boyle-Mariotteschen Gesetz bei der Kompression bzw. der Dilatation folgen. In besonders exakter Weise ist die Gültigkeit des Gasgesetzes schon bei Drücken zwischen 1 Atm und  $\frac{1}{2}$  Atm, ferner zwischen 150 und 75 mm, sowie zwischen 1,5 und 0,02 mm Hg von Lord Rayleigh<sup>4)</sup> dargestellt worden. Bei den beiden ersten Druckpaaren arbeitete Lord Rayleigh mit Quecksilbermanometern, die sehr genau gerade die Drücke von 1 Atm,  $\frac{1}{2}$  Atm, von 150 und 75 mm Hg mit Hilfe von Spitzen einzustellen gestatteten. Bei den kleinen Drücken von 1,5 bis 0,02 mm dagegen mit dem oben geschilderten Differentialmano-

<sup>1)</sup> K. Scheel u. W. Henne, Zs. f. Instr. 29, 14–20 (1909), Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 1–15 (1909).

<sup>2)</sup> M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4), 32, 809 (1910).

<sup>3)</sup> Literatur siehe bei L. Graetz, Das Boyle-Mariottesche Gesetz in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. I, S. 1253, ferner S. Young, Stoichiometry S. 28 f., London, Longmans, Green and Co. 1908, endlich bei Landolt-Börnstein, Roth, Physik. chem. Tabellen, 4. Aufl., S. 67.

<sup>4)</sup> Lord Rayleigh, Phil. Trans. A 196, 205 (1901), 198, 417 (1902), 204, 851 (1905); Zs. phys. Chem. 37, 713 (1901), 41, 71 (1902), 52, 705 (1905).

meter<sup>1)</sup> Setzt man das Produkt  $p v$  für eine Gasmenge bei 1 Atm Druck gleich 1, so findet Lord Rayleigh bei Kompression auf 0,5 Atm folgende Werte

Tabelle 28

	°C	$p' v'$	Kritische Temperatur abs
Wasserstoff	10,7	0,99974	32
Stickstoff	14,9	1,00015	128
Luft	11,4	1,00023	—
Kohlenoxyd	13,8	1,00026	133,5
Sauerstoff	11 2	1,00038	155
Stickoxydul	11,0	1,00327	304
Ammoniak	?	1,00632	404

Die letzte Kolumne der Tabelle wird erst später erklärt werden. Wir sehen, daß die ersten fünf schwer zu verflüssigenden Gase (s weiter unten) nur Abweichungen von weniger als 0,5 ‰ zeigen und auch die Abweichungen der beiden letzten Gase erst etwa 0,5 ‰ betragen. In dem Gebiet von 150 bis 75 mm Hg fand Lord Rayleigh, wenn er das Produkt  $p v$  bei 150 mm wieder 1 nannte, den Wert  $p' v'$  für den Druck von 75 mm, wie folgt

Tabelle 29

	$p' v'$
Wasserstoff	0,99997
Luft	0,99997
Kohlenoxyd	1,00005
Sauerstoff	1,00024
Stickoxydul	1,00086
Argon	1,00021

Man sieht, daß jetzt die Abweichungen für alle Gase mit Ausnahme von  $N_2O$  nicht 0,2 ‰ übersteigen. Dasselbe Resultat wird bei den Versuchen zwischen 1,5 und 0,02 mm Hg erhalten. K. Scheel und W. Heuse<sup>2)</sup> konnten die Gültigkeit des Boyle-Mariotteschen Gesetzes noch in dem Gebiet von 0,05 bis 0,001 mm Hg mit ihrem oben erwähnten Membranmanometer mit einer Sicherheit von 0,5 ‰ nach-

<sup>1)</sup> Siehe die Apparatur in ZS. phys. Chem. 52, 709 (1905)

<sup>2)</sup> K. Scheel u. W. Heuse, Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 10 (1909)

weisen, bis in das Gebiet von  $10^{-4}$  mm Hg infolge der wachsenden Meßschwierigkeiten ebenso wie M. Knudsen<sup>1)</sup> wenigstens noch innerhalb einiger Prozente bestätigten. Zusammenfassend können wir also sagen, daß die schwer zu verflüssigenden Gase (s. weiter unten) bei Zimmertemperatur das Boyle-Mariottesche Gesetz bereits von 1 Atm ab praktisch völlig befolgen, sie befinden sich also von 1 Atm ab in einem Zustand, der praktisch als ein idealer zu bezeichnen ist<sup>2)</sup>. Zur exakten Gültigkeit des Gasgesetzes ist also kein sehr extremer Verdünnungsgrad erforderlich.

#### 4. Erscheinungen in ganz verdünnten Gasen, die mit der freien Weglänge zusammenhängen, innere Reibung, Wärmeleitung

Wenn man die Gase in einen extrem verdünnten Zustand bringt, z. B. unter Drücken von der Größenordnung  $10^{-8}$  mm Quecksilber, so sind die mit der freien Weglänge zusammenhängenden Erscheinungen der inneren Reibung, der Wärmeleitung und des Ausstromens der Gase aus engen Öffnungen unter geeigneten Versuchsumständen leichter vom kinetischen Standpunkt zu behandeln als bei höheren, wenn auch noch immer kleinen Drücken (z. B. 1 cm Hg). Es kommt dies daher, daß bei extrem geringen Dichten der Gase, d. h. einer relativ geringen Anzahl der sehr kleinen Moleküle in der Volumeneinheit und der bei extrem kleinen Drücken sehr beträchtlichen freien Weglänge<sup>3)</sup> die Zusammenstöße der Moleküle untereinander keine Rolle neben den Zusammenstößen der Moleküle mit den Gefäßwandungen spielen.

Die Erscheinungen bei extrem kleinen Drücken, bei denen die freie Weglänge nicht nur vergleichbar, sondern sogar bei geeigneten Apparaten (engen Röhren, nahen Platten) außerordentlich viel größer als die Apparatdimensionen wird, weichen von denen bei höheren Drücken in derselben Weise ab, wie die Lichterscheinungen beim Passieren von Öffnungen, die vergleichbar mit den Lichtwellenlängen sind (Beugung des Lichtes), von denen bei Öffnungen, die gegen die Lichtwellenlängen groß sind.

Sehr leicht übersieht man in großen Zügen z. B. die Abhängigkeit

<sup>1)</sup> M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4), **25**, 75, 999 (1909), siehe auch E. Hering, Ann. d. Phys. (4), **21**, 319 (1906).

<sup>2)</sup> Daß man die Prüfung auf idealen Gaszustand bei kleinen Gasdrücken mit Hilfe des Boyle-Mariotteschen Gesetzes und nicht des Gay-Lussacschen vornimmt, hat seinen Grund in der Vermehrung der ohnedies bei kleinen Drücken großen experimentellen Schwierigkeiten durch Temperaturvariation.

<sup>3)</sup> Aus den Werten von Tab. 3 und der umgekehrten Proportionalität zwischen Gasdruck und freier Weglänge folgt, daß diese bei  $10^{-6}$  mm Hg bereits die Größenordnung von 100 m besitzt.



der Wärmeleitung zwischen zwei einander gegenüberstehenden Platten in ihrer Abhängigkeit vom Druck. Daß die Wärmeleitung eines Gases nicht bis zu beliebig kleinen Drücken vom Druck unabhängig sein kann, wie dies die kinetische Theorie für höhere Drücke (S. 299) fordert, geht daraus hervor, daß dann im absoluten Vakuum, wo keine Moleküle mehr vorhanden sind, die die Wärme transportieren können, noch eine ebenso gute Wärmeleitung vorhanden sein mußte, als bei z. B.  $\frac{1}{10}$  Atmosphärendruck. Die Verhältnisse liegen im Gegenteil bei extrem geringen Drücken folgendermaßen. Da bei diesen geringen Dichten die Zahl der Zusammenstöße der zwischen zwei parallelen Platten befindlichen sehr kleinen Moleküle untereinander wegen ihrer relativ geringen Zahl und der gegen den Plattenabstand sehr großen freien Weglänge gegenüber den Zusammenstößen der Moleküle mit den Platten zu vernachlässigen ist, so wird die pro Zeiteinheit zwischen den verschieden temperierten Platten übertragene Wärmemenge und somit auch die Wärmeleitfähigkeit offenbar einfach der Zahl der Wärmeleittransporteure, d. h. der Dichte proportional sein. Für die Abhängigkeit der Wärmeleitung von dem Gasdruck ergibt sich daher folgendes Bild. Bei sehr kleinem Druck, d. h. kleiner Zahl der Moleküle und einer freien Weglänge, die viel größer als der Plattenabstand ist, steigt die Wärmeleitfähigkeit von Null proportional dem Gasdruck an, werden die Apparatdimensionen bei steigendem Druck mit der freien Weglänge vergleichbar, so steigt die Wärmeleitfähigkeit langsamer mit dem Druck an, um weiter, wenn die Apparatdimensionen ein Vielfaches der freien Weglängen werden, vom Druck, wie wir früher sahen, unabhängig zu werden. Da bei extremen Verdünnungen der Gase die Verhältnisse infolge Wegfalles der Moleküzusammenstöße in mancher Hinsicht einfacher zu übersehen sind, schlägt W. Neinst<sup>1)</sup> für so extrem verdünnte Gase die Bezeichnung „ganz ideale Gase“ vor.

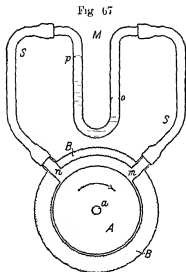
Die Erscheinungen der inneren Reibung und Wärmeleitung sind zuerst von A. Kundt und E. Warburg<sup>2)</sup> bis zu sehr kleinen Drücken verfolgt worden, wobei sie auf die Gleitung von verdünnten Gasen an festen Flächen und auf die Existenz von Temperaturspitzen an der Grenzfläche zwischen verdünntem Gas und fester Wandung aufmerksam wurden. Des weiteren hat dann M. v. Smoluchowski<sup>3)</sup> in einer Reihe sehr interessanter Abhandlungen insbesondere die Wärmeleitung

<sup>1)</sup> W. Neinst, Theoret. Chemie, 7. Aufl., S. 208. Stuttgart, F. Enke 1913.

<sup>2)</sup> A. Kundt u. E. Warburg, Ann. d. Phys. (2), 155, 337 u. 725 (1875), 156, 177 (1875), E. Warburg, Ann. d. Phys. (2), 159, 399 (1876).

<sup>3)</sup> M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. (3), 64, 101–190 (1898) (4), 83, 1559–1570 (1910), 34, 182–184 (1911), 85, 983–1004 (1911), Wien. Ber. 108, 5 (1899), siehe auch G. Jäger, Die Fortschritte der kinet. Gastheorie, S. 101–106.

bei extrem kleinen Drucken untersucht. In erster Linie sind aber von M. Knudsen<sup>1)</sup> die Verhältnisse der ganz idealen Gase eingehend erforscht worden. Auf die hochinteressanten Arbeiten dieses Forschers und seine Apparatenkonstruktionen (absolutes Manometer, Hitzdrahtmanometer) können wir leider nicht eingehen, sie müssen Spezialwerken über die kinetische Theorie der Materie vorbehalten bleiben. Endlich waren hier noch die Arbeiten von F. Soddy und J. Berry<sup>2)</sup> über die Wärmeleitung extrem verdünnter Gase sowie eine Arbeit von A. Timiriazeff<sup>3)</sup> zu nennen.



Eine praktische Anwendung der Reibungseigenschaften in ganz verdünnten Gasen bietet die ohne Quecksilber arbeitende Molekularluftpumpe von W. Gaede<sup>4)</sup> zur Herstellung von extremen Vakua. Wir geben im folgenden die Beschreibung der Pumpe nach W. Gaede<sup>4)</sup>.

Das Prinzip der Molekularluftpumpe ist durch Fig. 67 gekennzeichnet.

In Fig. 67 ist *A* ein um die Welle *a* drehbarer Zylinder, der von dem Gehäuse *B* umschlossen ist. In das Gehäuse *B* ist eine von *n* bis *m* reichende Nut eingefrast. Dreht sich *A* im Sinne des Uhrzeigers, so wird

die Luft in der Nut bei gewöhnlichen Drucken von *n* nach *m* mitgezogen, da sich die an *A* haftende Gasschicht an den nach außen gelegenen Gasschichten, wie wir wissen, reibt. Verbindet man die Öff-

<sup>1)</sup> M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4), 28, 75–139, 999–1016 (1908), 31, 205 bis 229, 639–649 (1910), 32, 809–842 (1910), 33, 1435–1446 (1910), 34, 593–636, 823–824 (1911), 35, 389–396 (1911), 36, 871–872 (1911). M. Knudsen u. S. Weber, ib. (4), 36, 981–994 (1911). Eine Zusammenfassung der Arbeiten Knudsens bietet sein Vortrag „La théorie cinétique et les propriétés expérimentales des gaz parfaits“ in La théorie du rayonnement et les Quanta, S. 133–152, Paris, Gauthier Villars 1912. Siehe auch noch insbesondere L. Dunoyer in der von der Société française de physique herausgegebenen Collection de Mémoires relatifs à la physique, S. 215–271, Paris, Gauthier Villars, 1913.

<sup>2)</sup> F. Soddy u. J. Berry, Proc. Roy. Soc. A 83, 254 (1910), 84, 576 (1911).

<sup>3)</sup> A. Timiriazeff, Ann. d. Phys. (4) 40, 971–991 (1913).

<sup>4)</sup> W. Gaede, Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 775–787 (1912), Ann. d. Phys. (4), 41, 337–380 (1913). Siehe auch die Sonderpreisliste VI der fabriazierenden Firma W. Leibold's Nachfolger, Köln a. Rh.

nungen  $n$  und  $m$  mittels der Schlauchstücke  $S$  mit einem Manometer  $M$ , so beachtet man zwischen  $m$  und  $n$  eine Druckdifferenz. Das Quecksilber ist in dem rechten Schenkel des Manometers bis  $o$  herabgedrückt und steht in dem linken Manometerschenkel bei  $p$ . Diese Druckdifferenz ist um so größer, je schneller man den Zylinder  $A$  dreht und je größer die innere Reibung der Gase ist. Die innere Reibung der Gase, die vom Druck unabhängig ist, wird wie uns bekannt, durch die Zusammenstöße der Gasmoleküle untereinander verursacht. Verbindet man das Gehäuse  $B$  mit einer Luftpumpe, so kann man auf verschiedene Luftdrücke einstellen. Man kann dann zeigen, daß ceteris paribus die Druckdifferenz  $op$  vom Gasdruck unabhängig ist. Ist z. B. die Druckdifferenz gleich einer Quecksilbersäule  $op$  von 10 mm, so ist bei Atmosphärendruck der Druck bei  $m$  760 mm, bei  $n$  750 mm. Verdünnen wir die Luft im Gehäuse, so erhalten wir z. B. bei  $m$  200 mm und bei  $n$  190 mm, oder bei  $m$  50 mm und bei  $n$  40 mm. Setzen wir bei  $m$  den Druck auf 10 mm herab, so sollte, wenn diese Regel noch weitere Gültigkeit hatte, der Druck bei  $n$  Null sein, d. h. diese Vorrichtung sollte, als ideale Luftpumpe arbeitend, ein absolutes Vakuum zu geben imstande sein. Bei den niedersten Drücken gestaltet sich die Regel aber tatsächlich komplizierter. Bei den allerhöchsten Verdünnungen ist, wie sich auch theoretisch zeigen läßt, nach W. Gaede nicht mehr die Druckdifferenz, sondern das Druckverhältnis unabhängig vom Verdünnungsgrad.

Bei den niedersten Drücken liegen die Verhältnisse folgendermaßen. Die Zusammenstöße der Moleküle untereinander sind infolge der großen Verdünnung sehr selten, so daß die Moleküle fast ausschließlich mit den Wänden des evakuierten Raumes zusammenstoßen. Da die Gefäßwände als aus Flächenelementen der verschiedensten Orientierung bestehend betrachtet werden können (Rauigkeit der Wände), die aufprallenden Moleküle also erst nach mannigfachen Reflexionen an den Flächenelementen die Wandungen verlassen, kann man nach M. Knudsen sagen, daß die Moleküle in absoluter Unordnung derart reflektiert werden, daß der Reflexionswinkel vom Einfallswinkel vollständig unabhängig ist. Die Reflexion der Moleküle kann man sich so vorstellen, wie wenn die Oberfläche des Zylinders mit einer großen Zahl kleiner Geschütze besetzt wäre, aus welchen die Moleküle nach allen möglichen Richtungen mit einer großen Geschwindigkeit, der Molekulargeschwindigkeit, abgeschossen werden. Bewegt sich die Zylinderoberfläche mit einer Geschwindigkeit, die größer ist als die Molekulargeschwindigkeit, so bewegen sich in der Nut die Molekülgeschütze schneller nach rechts, als wie die Moleküle nach links abgeschossen werden, so daß die in der Richtung nach  $n$  abgeschossenen Moleküle sich ebenfalls im

Sinne des Pfeiles nach rechts mitbewegen. Von dem Zylinder werden somit keine Moleküle nach  $n$  reflektiert, bei  $n$  entsteht ein Verdünnungsbereich von Molekülen, ein Vakuum. Man erkennt hieraus, daß diese Vorrichtung, welche bei Atmosphärendruck, wo nur die vielen Molekül-

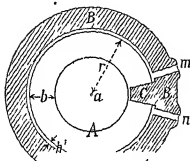
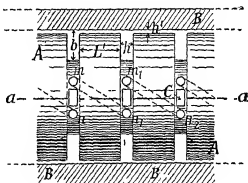
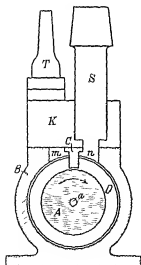


Fig. 68



zusammenstöße untereinander maßgebend sind, als Luftpumpe wertlos ist, bei niedrigen Drucken in Verbindung mit einer Hilfspumpe sehr gute Resultate geben muß. Die geschilderte Pumpe beruht auf einer technischen Ausnutzung des molekularen Mechanismus der Gase, sie ist also eine „Molekularluftpumpe“. Aus verschiedenen praktischen Gründen wählt man die Umdrehungsgeschwindigkeit kleiner, als die Molekulargeschwindigkeit und gibt den Saugnuten die Form wie in Fig. 68 und 69.

Fig. 69



Die linke Zeichnung bei Fig. 68 und Fig. 69 sind axiale Querschnitte der Pumpe, die rechte Fig. 68 zeigt die Ansicht, die das Pumpeninnere bietet, wenn man vertikal von unten nach oben blickt. Die Fig. 68 ist gegen die Fig. 69 um  $90^\circ$  verdreht gezeichnet. In dem um die Achse  $a$  im Gehäuse  $B$  (Fig. 68) rotierenden Zylinder  $A$  vom Radius  $r$  sind Nuten von der Tiefe  $b$  und der Breite  $h$  eingeschnitten. In die Nuten greifen am Gehäuse  $B$  befestigte Lamellen  $C$  ein. Dreht sich  $A$  im Sinne des Uhrzeigers, so wird das Gas bei  $m$  verdichtet und bei  $n$  verdünnt. Zur Erhöhung der Wirkung sind die Öffnungen  $m, n$  nebeneinander befindlicher Nuten hintereinandergeschaltet, also die Druck-

öffnung  $m$  mit der Saugöffnung  $n_1$ , die Drucköffnung  $m_1$  mit der Saugöffnung  $n_2$  verbunden ist. Der Gasdruck ist in der mittleren Nut am kleinsten und steigt gleichmäßig nach den beiden Seiten des Zylinders bis zu dem Druck der Hilfspumpe an. Auf dem Gehäuse  $B$  ist der Aufsatz  $K$  (Fig. 69) luftdicht aufgeschraubt.  $S$  ist das Saugrohr für das Hochvakuum, das mit  $n$  verbunden ist, wobei  $D$  eine Nut in der Mitte sein soll. Die Hilfspumpe ist durch einen Schlauch mit der Düse  $T$  verbunden und steht mit dem Innern des Gehäuses  $B$ , in welches die Drucköffnungen  $m$  münden, in Verbindung.

Tabelle 80 gibt den Zusammenhang zwischen der Tourenzahl  $n$  des die Pumpe treibenden Motors pro Minute, dem Druck  $p_1$  im Gehäuse und dem an der Saugnute mit Hilfe von MacLeod'schen Vakuummetern ermittelten Gasdruck  $p_2$  an.

Tabelle 80

$n$	$p_1$ mm Hg	$p_2$ mm Hg
12000	0,0	0,0000002
12000	1	0,000005
12000	10	0,00003
12000	20	0,0003
6000	0,0	0,00002
2500	0,05	0,0003

Es wurde also mit der Molekularluftpumpe ein Vakuum von  $2,10^{-7}$  mm Hg erreicht. Außer der Erreichung extremster Vakua sind die Vorteile der Pumpe insbesondere das Einsparnis an Quecksilber, sowie das Absaugen von Dämpfen jeder Art, auf welche die Molekularwirkung wie auf jedes Gas ausgeübt wird. W. Gaede hebt hervor, daß alle bisherigen Kolben- und Quecksilberluftpumpen durch den festen oder flüssigen Kolben eine bestimmte Gasmenge von dem zu evakuierenden Gefäß abgrenzen und möglichst exakt abschließen, um sie der Atmosphäre oder dem Vorvakuum zuzuführen. Bei der Molekularluftpumpe ist kein Kolben vorhanden und das Vorvakuum durch die Nuten des Ankers mit dem zu evakuierenden Gefäß stets verbunden. Die Wirkung der Pumpe beruht allein auf der Beeinflussung der Geschwindigkeit der Gasmoleküle beim Zusammenstoß mit dem rotierenden Anker derart, daß die Moleküle an der Saugdüse sich vermehren und an der Druckdüse sich haufen.

## γ) Verhalten der Gase im verdichteten Zustand

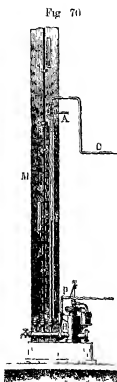
### 1 Die van der Waals'sche Zustandsgleichung der komprimierten Gase.

#### a) Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz

Apparate zur Herstellung großer Gasdrücke und Manometer zu ihrer Messung

Wir wollen uns nunmehr dem verdichteten Zustand der Gase zuwenden, der infolge seiner Abweichungen vom idealen Gaszustand großes Interesse besitzt und uns weitere Aufklärung über die Eigenschaften der Gasmoleküle verschafft. Zunächst betrachten wir die experimentelle Methodik, die zum Studium der komprimierten Gase bei konstanter Temperatur entwickelt wurde, um die Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz festzustellen.

Indem wir bezüglich der historischen Entwicklung dieses Gebietes auf L. Glaetz<sup>1)</sup> und O. D. Chwolson<sup>2)</sup> verweisen, wenden wir uns sogleich den Untersuchungen des genialen Experimentators H. V. Regnault<sup>3)</sup> zu, die uns bereits



<sup>1)</sup> L. Glaetz, Das Boyle-Mariottesche Gesetz und die Abweichungen von demselben in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. I, S. 1236.

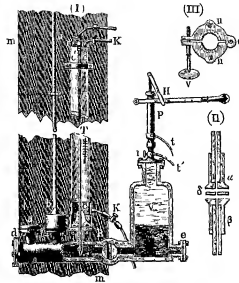
<sup>2)</sup> O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd. I, S. 417.

<sup>3)</sup> Siehe die gesammelten merkwürdigen Abhandlungen H. V. Regnaults, die in den *Mémoires Acad. Sciences* 21 (1847) und 26 (1862) erschienen sind und den Titel führen: *Relation des expériences entreprises par ordre de M. le Ministre des Travaux publics et sur la proposition de la commission centrale des machines à vapeur, pour déterminer les principales lois et les données numériques, qui entrent dans le calcul des machines à vapeur*. Der erste Teil [Mem. 21 (1847)] enthält folgende Abhandlungen: 1. Sur la dilatation des fluides élastiques. 2. Sur la détermination de la densité des gaz. 3. Détermination du poids du litre d'air et de la densité du mercure. 4. De la mesure des températures. 5. De la dilatation absolue du mercure. 6. Sur la loi de compressibilité des fluides élastiques. 7. De la compressibilité des liquides et en particulier de celle du mercure. 8. Des forces élastiques de la vapeur d'eau aux différentes températures. 9. Sur la chaleur latente de la vapeur aqueuse à saturation sous diverses pressions. 10. Sur la chaleur spécifique de l'eau liquide aux diverses températures. Der zweite Teil [Mem. 26 (1862)] enthält: 1. Mémoire sur la chaleur spécifique des fluides élastiques. 2. Mémoire sur les forces élastiques des vapeurs

mehrfach begegnete. Die wesentlichsten Teile der Apparatur Regnaults sind in den Fig 70 und 71 dargestellt<sup>1)</sup>

In Fig 70 sieht man zunächst die Glasröhre  $o\beta a$  (3 m lang, 10 mm Durchmesser), in welcher das zu untersuchende Gas komprimiert wird. Bei  $o$  befindet sich ein Hahn, an den sich das zu einer Kompressionspumpe führende Rohr  $C$  anschließt. Das Rohr  $o\beta a$  ist von einem weiteren Rohr umgeben, durch welches Wasser bekannter Temperatur

Fig 71



strömt. Die Röhre  $o\beta a$  hat zwei Marken, eine bei  $a$  und eine bei  $\beta$ , welche letztere das Volumen  $oa$  in zwei gleiche Teile teilt. Das Gas wird zunächst z. B. bei 1 Atm Druck<sup>2)</sup> aus der Kompressionspumpe von  $o$  bis  $a$  eingefüllt. Die Kompression des Gases auf die Hälfte, also bis  $\beta$ , kann dann bei geschlossenem Hahn  $o$  folgendermaßen durchgeführt werden. Der untere Teil der Glasröhre ist unterhalb  $e$  (Fig 71) in eine gußeiserne enge Röhre eingekittet, die in ein gußeisernes, mit Quecksilber gefülltes Reservoir  $de$  eintaucht. Bei an  $de$  sich schließende

<sup>1)</sup> Mémoire sur les chaleurs latentes des vapeurs sous diverses pressions. Das Studium der mit ausgezeichneten Tafeln illustrierten bewunderungswürdigen Arbeiten H. V. Regnaults, der die experimentelle Grundlage für die Daten der Wärmelehre geschaffen hat, wird jedem Naturwissenschaftler von größtem Nutzen sein. Siehe auch F. Henning, H. V. Regnault, Phys. ZS. 11, 770 (1910).

<sup>2)</sup> Die Fig. 70 und 71 sind O. D. Chwolson, Bd. I, S. 418 u. 420 entnommen. Siehe die Figuren Regnaults in Mémoires Acad. Sciences 21, Tafel II, Fig. 17 und Tafel IV–VII.

<sup>3)</sup> Der Druck wird mit dem weiter unten beschriebenen Manometer gemessen.

Zylinder  $I'$  enthält ebenfalls Quecksilber und darüber Wasser und kann mit Hilfe der von Hand zu betätigenden Pumpe  $P$ , deren Hebeltrieb-achse in der Mauer verankert ist, unter Druck gesetzt werden. Der Hahn  $Z$  unterbricht die Kommunikation zwischen Pumpe und Gasgefäß. Ist das Gas auf die Hälfte (bis  $\beta$ ) komprimiert, so hat man noch den Druck zu ermitteln. Das offene Quecksilbermanometer bildete den schwierigsten Teil der Apparatur. Es war 24 m lang, reichte also zu Messungen bis ca. 30 Atm aus. Es bestand aus Glasröhren von je 3 m Länge, die an ihren zusammenstoßenden Enden durch Metallarmaturen  $\sigma, \beta$  mit zur Dichtung zwischengelegter Lederscheibe  $\delta$  verbunden waren (Fig. 71 II). Zusammengehalten wurden die Armaturen durch den Klemmverschluß  $nn$  (Fig. 71 III) mit Schraube  $o$ , der durch  $r$  angezogen wurde. Das Manometer tauchte ebenso wie die Gaskompressionsröhre in das mit Quecksilber gefüllte Rohr  $de$ . Das Quecksilbermanometer war an den Wänden eines Turmes im Collège de France befestigt, durch dessen Decke es ging, oberhalb der Decke war es an einer Maststange befestigt. Die Einstellung auf die Marken  $\alpha$  und  $\beta$ , sowie die Ablesung des oberen Quecksilbermeniskus geschahen mittels eines Kathetometers, welches mit dem Beobachter langs des Manometers hochgefahren werden konnte. Bei den aufeinanderfolgenden Kompressionen wurde nun folgendermaßen verfahren. Es wurde zunächst Gas von 1 Atm in  $oa$  eingefüllt, sodann der Hahn bei  $o$  gesperrt, mit Hilfe von  $P$  auf  $\beta$  komprimiert, der Hahn links von  $H$  (Fig. 70) geschlossen und die Druck- und Temperaturablesungen gemacht. Stand nunmehr das Gas unter ca. 2 Atm, so wurde durch  $C$  neues Gas hinzugepumpt und alles wieder so eingeregelt, daß das Gas unter 2 Atm Druck den Raum  $oa$  erfüllte, hierauf wurde auf die Hälfte des Volumens bzw. auf 4 Atm komprimiert und wieder Gas zugepumpt usw. Auf diese Weise wurde erreicht, daß die zu messenden Gasvolumina trotz der steigenden Gasdrücke nicht kleiner wurden, wie es bei konstant bleibender Gasmasse der Fall gewesen wäre. An der in letzterem Falle zu ungenauen Volumenablesung waren die Vorgänge Regnaults gescheitert.

Regnault bestimmte bei seinen Messungen den Luftdruck am oberen Ende seines Manometers, bestimmte ferner die Mitteltemperatur der Quecksilbersäule in verschiedenen Höhen zwecks Reduktion der Quecksilberhöhe auf  $0^\circ \text{C}$ , berücksichtigte ferner die Kompression der Quecksilbersäule durch ihr Eigengewicht und ebenso die bei den starken Drücken auftretenden Volumänderungen des Gaskompressionsgefäßes. Regnault konnte, wie bereits erwähnt, bis zu Drücken von 30 Atm vorrücken und arbeitete bei Temperaturen zwischen  $0$  und  $100^\circ \text{C}$ .

Nach Regnault betätigten sich auf dem Gebiet der Kompression



der Gase der Wiener Gemeinderat J O Natterer<sup>1)</sup>, der mit seinen Apparaten bis zu Drucken von 3000 Atm gelangte, der nische Chemiker Th Andrews<sup>2)</sup>, auf dessen Arbeiten wir später (s w u) eingehen werden, und der französische Physiker L Cailletet<sup>3)</sup>, der die Gase in einem innen vergoldeten Glasrohre komprimierte. Der vom Gase bei der Kompression eingenommene Raum wurde durch die Stelle markiert, bis zu welcher das Quecksilber das Gold beim Vorwärtsschieben auflöste. Die oben zugeschmolzene, unten offene Glasrohre wurde in einem mit Quecksilber gefüllten Stahlzylinder aufgestellt und das Gas durch eine an den Stahlzylinder angeschlossene 250 bis 500 m lange stahleiserne, mit Quecksilber gefüllte Röhre unter Druck gesetzt. Bei einer Reihe von Versuchen stieg die lange Röhre einen Bergabhang hoch, bei einer anderen war der Apparat in einen artesischen Brunnen versenkt. Die geschilderte Einrichtung der Cailletetschen Apparatur, sowie der Volumablesung sind durch die bei hohen Drucken nötige, beiderseitige Belastung der Glasröhren bedingt.

Die eingehendsten und exaktesten Untersuchungen über die Kompression von Gasen bei hohen Drucken bis zu 3000 Atm und von Zimmertemperatur bis zu Temperaturen von 260° C sind von E H Amagat<sup>4)</sup> in den Jahren 1878 bis 1893 angestellt worden. Amagat führte einen ersten Teil seiner Versuche (bis zu ca 450 Atm) mit einer Apparatur durch, die große Ähnlichkeit mit der von Regnault besaß.

Man sieht in Fig 72 das von einem Wasserbad umgebene stahlgewandige gläserne Kapillarrohr, in dem die Gaskompressionen vorgenommen werden und das eine einseitige Druckbelastung bis zu 500 Atm aushält. Die Glaskapillare geht durch die Lederscheibendichtung *b* in den eigentlichen Kompressionsapparat über. In der Hohlung *P'* taucht das erweiterte Glasrohr in Quecksilber, über welches Glycerin als Drucküberträger geschichtet ist. Bei *P''* mündet das offene Quecksilbermanometer ein, das aus einem Stahlrohr von 340 m Länge bestand<sup>5)</sup> und das zu-

<sup>1)</sup> J O Natterer, Wien Ber 5, 851 (1850), 6, 537 (1850), 12, 199 (1854), Ann d Phys (2), 62, 139 (1844), 94, 436 (1855).

<sup>2)</sup> Th Andrews, Phil Trans 150, 575—589 (1869), 166, 421—449 (1876).

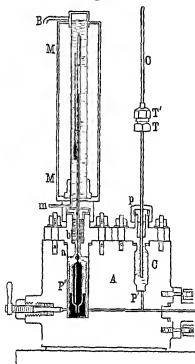
<sup>3)</sup> L Cailletet C R 70, 1131 (1870), 88, 61 (1879), Ann chim phys (5), 19, 386 (1880).

<sup>4)</sup> E H Amagat, Ann chim phys 19, 345 (1880), 22, 353 (1881), 28, 456 u 464 (1888), siehe insbesondere die Zusammenstellung in Ann chim phys (6), 29, 68 (1893) unter dem Titel Mémoires sur l'élasticité et la dilatabilité des fluides jusqu'aux très hautes pressions. Siehe auch E H Amagat, Notes sur la Physique et la Thermodynamique, Paris A Hermann et Fils, 1912. Ein Verzeichnis der Arbeiten Amagats siehe in Landolt Börsenstein Roth, Physik chem Tab, 4 Aufl S 67.

<sup>5)</sup> Ablesevorrichtung siehe Originalarbeit.

erst an einem Abhang bei Lyon, dann in einer Kohlengrube bei St Etienne aufgestellt war. Sowohl  $P'$  als  $P''$  kommunizieren mittels eines Schraubenhahnes mit einem zweiten gußeisernen Gefäß, welches Quecksilber und Glycerin enthält und in dem mittels einer Pumpe Druck erzeugt wurde. Das Gas wurde bei bekannter Temperatur und 1 Atm Druck bis zu einer Marke im unteren Teil des glassernen

Fig 72



Kompressionsrohres außerhalb des Apparates unter Quecksilberverschluß eingefüllt, in den Druckapparat eingeführt und sodann komprimiert. Es wurde zum Unterschied von Regnault ein und dieselbe Gasmenge verschiedenen Drücken ausgesetzt. Bei den starken Kompressionen nimmt das Gas nur mehr Räume in den genau graduierten Kapillare (50 cm lang, 1 mm hoch) ein, so daß der Quecksilbermenschus direkt abgelesen werden kann.

Bei höheren Drücken von ca. 450 Atm bis zu 3000 Atm wachen die experimentellen Schwierigkeiten außerordentlich. Um so bewundernswürdiger sind die Versuchsanordnungen Amagats. Als Manometer konnte bei so hohen Drücken keine offene Quecksilbersäule verwendet werden. Amagat verwendete vielmehr ein Manometer nach Desgoffe, das er wesentlich ver-

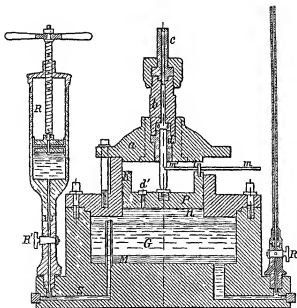
vollkommnete. Das Manometer, das auf dem umgekehrten Prinzip der hydraulischen Presse beruht, ist in Fig 73 dargestellt.

In Fig 73 ist  $c$  ein enges Stahlrohr, welches die Verbindung zwischen dem Gaskompressionsapparat und dem abgebildeten Amagatschen Manometer bildet. Die in ihm enthaltene Flüssigkeit (z. B. Glycerin) überträgt den Druck auf den oberen Querschnitt des kleinen Kolbens bei  $oo$ . Dieser polierte Kolben kann sich in dem polierten Stahlstück  $d$  auf und ab bewegen, hält aber dicht, weil bei  $oo$  sich zähflüssige Melasse befindet, die als Dichtungsmittel dient. Der Querschnitt des kleinen Kolbens sei 1 qcm, der auf ihm lastende Druck 1000 Atm = 1033,3 kg. Der kleine Kolben drückt auf den großen Kolben  $P$ , der einen Querschnitt von z. B. 100 qcm habe und in dem unteren Zylinder des

Manometers vertikal beweglich ist. Auf 1 qcm des großen Kolbens  $P$  kommt nur ein Druck von 10,333 kg  $\approx$  10 Atm. Der Kolben  $P$  drückt auf das Rinzusöl  $H$ , das über das Quecksilber  $M$  geschichtet ist. An der rechten Seite (bei  $R$ ) ist an den Apparat ein offenes Quecksilbermanometer angeschlossen, welches den in dem unteren Teil des Manometers herrschenden Druck anzeigt, der in unserem Falle nur 10 Atm beträgt. Nennt man den in dem offenen Quecksilbermanometer abgelesenen Druck  $p$ , den Querschnitt des großen Kolbens  $Q$ , des kleinen  $q$ , so ist der zu messende Druck im oberen Teil des Manometers  $p \frac{Q}{q}$ .

Man sieht also, daß durch Zwischenschaltung der beiden Kolben der Druck im Verhältnis der Kolbenquerschnitte reduziert wird. In dem kleinen Kolben ist bei  $m'$  eine Stahlstange befestigt, die bei  $z$  auch mit dem großen Kolben verbunden ist und durch ein kleines Fenster aus dem Apparat herausreicht. Durch eine Handhabe kann die Stahlstange

Fig. 78

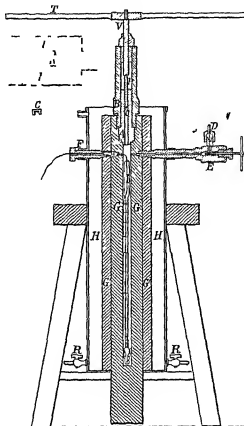


und somit auch beide Kolben um die punktierte vertikale Achse des Apparates innerhalb eines kleinen Winkels horizontal gedreht werden. Durch eine dauernde kleine horizontale Hin- und Herbewegung wird ein leichteres Ansprechen der Kolben in der vertikalen Richtung bewirkt. Auf der linken Seite der Figur sieht man noch eine kleine Pumpe mit Rinzusöl, welche etwas Druck gegen  $P$  zu geben gestattet, um  $m'$

stets zum Passieren des Apparatfensters in geeigneter Höhe zu halten<sup>1)</sup>

Bei Drucken von ca 450 Atm bis 3000 Atm kommen einseitig belastete Glasrohren nicht mehr in Frage, die Glasrohren müssen vielmehr, wie erwähnt, beiderseitig belastet werden. Hierbei entsteht die

Fig 74



Schwierigkeit, die Gasvolumina in geschlossenen undurchsichtigen Gefäßen zu messen. Amagat bediente sich hierzu bei Zimmertemperatur der Methode der elektrischen Kontakte und verwandte den folgenden Kompressionsapparat (Fig 74)

In Fig 74 ist  $G$  ein Stahlzylinder von 3 cm innerem Durchmesser, der von einer äußeren Stahlhülle  $G'$  umgeben ist. Der äußere Durch-

<sup>1)</sup> Betrifft des Amagatschen Manometers siehe noch die Arbeiten von E. Wagner, Ann d. Phys. (4), 15, 906 (1904) und P. P. Koch u. E. Wagner, Ann d. Phys. (4), 31, 31 (1910).

messer des Stahlzylinders beträgt 18 cm. Der Apparat wird vom Wasser bekannter Temperatur umspült. Bei *D* ist der Anschluß zu einer Druckpumpe, die bis zur Druckgebung von 400 Atm verwendet wird. *E* ist ein Ventil zum Abschluß des Apparates gegen die Pumpe. Im Innern des Stahlzylinders<sup>1)</sup> befindet sich eine Glasröhre von der Form der Fig. 75.

Sie taucht am Boden des Stahlzylinders in Quecksilber, über welches Wasser zur Druckübertragung geschichtet ist. Die Glasröhre wird mit Gas von 1 Atm Druck bei bekannter Temperatur bis zu einer bestimmten Marke gefüllt, in den Apparat gebracht und das Gas komprimiert. Bis 400 Atm wird, wie erwähnt, die Druckpumpe zur Druckgebung verwendet, bei höheren Drucken wird die Stahlschraubenspindel *V* bzw. *P* mit Hilfe des Hebels *T* eingeschraubt und so noch höhere Druck gegeben. Da von ca. 400 Atm ab das Gas schon in dem kapillaren Teil des Glasrohres sich befindet, handelt es sich bei den Kompressionen von 400 bis 3000 Atm nur um kleine absolute Volumvermindierungen (höchstens einige Kubikzentimeter), so daß die Vorwärtsbewegung der Schraube zu diesem Effekt ausreicht. — Die Volumablesung geschieht in der folgenden Weise. In den kapillaren, genau graduerten Teil der Glasröhre sind in kleinen Abständen Platindrahte eingeschmolzen. Die Platindrähte sind außerhalb der Glasröhre durch isolierte, um das Glasrohr gewickelte Drahtwiderstände von je 2 Ohm verbunden, der oberste Platindraht geht bei *F* isoliert durch den Stahlzylinder und ist an das eine Ende eines Stromkreises gelegt, während das andere an den Stahlzylinder gelegt ist und somit in Kontakt mit dem Quecksilber in *GG* steht. Kommt das Quecksilber beim Hochsteigen an den ersten Platindraht, so wird der Strom geschlossen, was man an einem im Stromkreis befindlichen Galvanometer merkt. Steigt das Quecksilber in der Röhre höher bis zum nächsten Platindraht, so steigt plötzlich beim Kontakt die Stromstärke infolge des durch das Quecksilber gebildeten, gegenüber den die Platindrähte verbindenden Widerständen vollkommenen Nebenschlusses. Im Moment der Stromsteigerung beobachtet man die zugehörigen Drücke. Man erhält so zusammengehörige *p-v*-Werte.<sup>2)</sup>

Die Apparatur, welche Amagat bei erhöhten Temperaturen

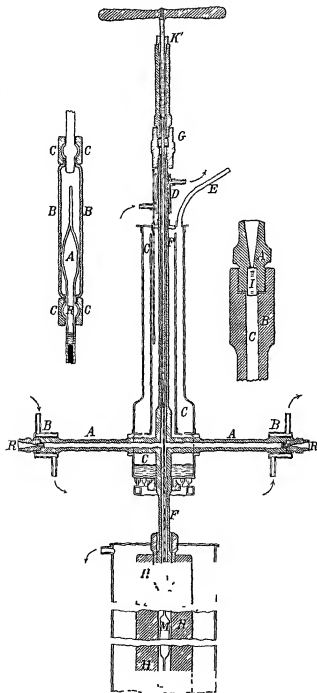
Fig. 75



<sup>1)</sup> In Fig. 74 ist eine Glasröhre gezeichnet, die zur Bestimmung der Kompressibilität von Flüssigkeiten dient.

<sup>2)</sup> Eine Gesamtansicht der Versuchsanordnung Amagats siehe Ann. chim. phys. (8), 20, S. 84 (1893).

Fig 76

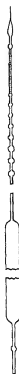


bis zu  $260^{\circ}\text{C}$  und Drucken von 1000 Atm verwendete, ist in Fig 76 dargestellt

Der Apparat ist nicht mehr zu einer Volumablesung mittels elektrischer Kontakte, sondern zu einer direkten mit Hilfe des Auges eingerichtet. Der untere Teil des Apparates mit Anschluß an das Manometer und die Druckpumpe ist derselbe wie früher, nur daß die Druckschraube seitlich sitzt, da an dem oberen Ende des Apparates ein Stahlkreuz  $AA'$  sich anschließt. Der horizontale Arm  $AA'$  dient zum direkten Anvisieren des abgrenzenden Quecksilbermeniskus, er ist durch eingeschraubte und mit Manneilem gedichtete Glasfenster  $RR'$  verschlossen, deren Dichtungsstellen bei  $BB'$  wassergekühlt sind. Das eine Fenster wird beleuchtet, das zweite dient zur Ablesung. Das Rohr  $F'$  ist von einem Dampfmantel  $CC'$  umgeben. In dem Apparat befindet sich die mit dem Gas gefüllte Rohre von der folgenden Form (Fig 77). Sie ist in dem oberen Teil genau graduirt und trägt, um nicht zu lang zu werden, eine Reihe kugelförmiger Erweiterungen. Um bei der Kompression den Stand des Quecksilbermeniskus in dieser Rohre ablesen zu können, ist sie in der aus der linken Nebenzeichnung von Fig 76 ersichtlichen Weise vermittelst der Ausbauchung bei  $R$  von dem Zwischenstück  $CCBBCC$  umschlossen, das selbst wieder mittels eines gläsernen Zwischenstückes in ähnlicher Weise mit einer langen Stahlstange verbunden ist. Dreht man die Schraube  $K'$ , so bewegt sich die mit ihr verbundene Stahlstange nach abwärts und führt das Glaskompressionsrohr, ohne es in Drehung zu versetzen, an dem Kreuzarm  $AA'$  vorbei<sup>1)</sup>. Da bei den hohen Drucken das Gas sich nur in dem oberen Teil des Gefäßes (Fig 77) befindet, braucht nur dieser auf hohe Temperatur gebracht zu werden. Ueber dem Quecksilber in  $HH'$  befindet sich wieder Wasser, das auch die ganze Rohre  $F'$  erfüllt. Da bei hoherer Temperatur das Wasser in dicker Schicht keine genaue Ablesung gestattet, füllte Amagat den ganzen Arm  $AA'$  bis in die heiße Partie durch Zylinder aus Crown-glas oder Quarz aus.

Nach Amagat haben ferner O. Knoblauch, R. Linde und H. Klebe<sup>2)</sup> das Verhalten von Wasserdampf zwischen  $100^{\circ}$  und  $180^{\circ}\text{C}$ ,

Fig 77



<sup>1)</sup> In dem unteren Teil des Apparates bei  $HH'$  muß eine genügende Eintauchtiefe in Hg vorhanden sein.

<sup>2)</sup> O. Knoblauch, R. Linde und H. Klebe, Die thermischen Eigenschaften des gesättigten und überhitzten Wasserdampfes zwischen  $100^{\circ}$  u.  $180^{\circ}\text{C}$ , Teil I in Mitteilungen über Forschungsarbeiten aus dem Gebiet des Ingenieurwesens, Heft 21, 33–55, Berlin, J. Springer 1905, siehe auch Teil II von R. Linde ib. S. 57–69.

sowie Drucken von 1—8 Atm mit einer sehr interessanten Apparatur bestimmt, bezüglich deren auf die vorzügliche Originalarbeit und weiter unten verwiesen sei<sup>1)</sup>

Bei tiefen Temperaturen ist die Kompression von Gasen zuerst von S v Wioblewski<sup>2)</sup> in Krakau, sodann ebendasselbst von A W Witkowski<sup>3)</sup> untersucht worden. In neuester Zeit sind sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei sehr tiefen Temperaturen Gasisothermen von H Kamerlingh Onnes und seinen Schülern in dem Kiyogenen Laboratorium in Leiden in besonders ausgezeichnete Weise gemessen worden.

H Kamerlingh Onnes<sup>4)</sup> konstruierte zunächst eine abgekürzte Form des offenen Quecksilbermanometers für Drücke bis zu ca 100 Atm. Da Messungen mit Quecksilbermanometern zweifellos genauer sind als solche mit Federmanometern, die elastische Nachwirkung zeigen, sie aber anderseits als offene Manometer bei hohen Drucken durch ihre große Länge sehr unhandlich werden, ist eine abgekürzte Form eines Quecksilbermanometers für Eichzwecke sehr wichtig. Das Manometer von Kamerlingh Onnes ist in Fig 78 abgebildet.

Es besteht aus einer größeren Anzahl<sup>5)</sup> hintereinandergeschalteter gläserner Hebermanometer  $ab$ ,  $a'b'$ ,  $a''b''$  von einer solchen Länge, daß man in ihnen Quecksilbersäulen von 3,04 m (4 Atm) Höhe herstellen

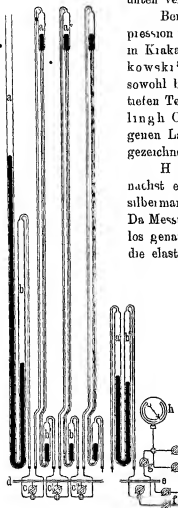


Fig 78

durch die geringere Druckfestigkeit der Gefäße bei hohen Temperaturen sehr erschwert.

<sup>1)</sup> S v Wioblewski, Wien Ber 97 (IIa), 1821 (1833).

<sup>2)</sup> A W Witkowski, Phil Mag (5), 41, 288 (1896), 42, 1 (1896). Siehe daselbst die interessante von Witkowski verwendete Apparatur und Methode.

<sup>3)</sup> H Kamerlingh Onnes, Comm Lab of Phys Leiden, Nr 44 (1898) und Nr 94 b (1905), mit ausgezeichneten Tafeln, siehe auch J C Schalkwijk, ib Nr 67 (1901) und 70 (1901).

<sup>4)</sup> In Fig 78 ist nur das linke und rechte Ende des Apparates gezeichnet.



kann (Wandstärke der weiteren Manometerteile 4 mm, innerer Durchmesser 6 mm). Der erste Hebel  $ab$  ist gleichmäßig weit und dient ebenso wie das abschließende U-Rohr  $a''b''$  zum Messen kleiner Bruchteile von 1 Atm. Die obere Kammer (z. B.  $a''$ ) jedes Hebels ist vermittels Stahlkapillaren mit der unteren des vorhergehenden Hebels (z. B.  $b'$ ) verbunden. Die Stahlkapillaren sind in die von den beiden Kammer abführenden Glasrohre eingekittet. Außerdem kann jedes Manometer über die Stahlhahne  $c, c', c''$  usw. mit der Stahlhohle  $de$  in Verbindung treten, die an einem Ende ( $d$ ) verschlossen ist, am anderen Ende ( $e$ ) durch den Hahn  $f$  zu einer Bombe mit komprimierter Luft, durch den Hahn  $g$  zu einem Bourdonschen<sup>1)</sup> Manometer  $h$  zur ungefähren Druckmessung und durch die Hahne  $ll'$  zu der Apparatur, in welcher der Druck zu messen ist, führt. — Will man mit dem Apparat einen Druck genau messen, so stellt man erst seine ungefähre Größe bei geschlossenem  $g$  mit Hilfe von  $h$  fest. Der Druck sei z. B. ungefähr  $46\frac{1}{4}$  Atm. Da man mit jeder Rohre 4 Atm messen kann, wird man das Quecksilber in 11 Rohren ganz zu heben haben und in dem ersten weiten Rohr bis zu einer Höhe von  $2\frac{1}{2}$  Atm. Zur Einstellung geht man nun wie folgt vor. Bei geschlossenem  $g$  öffnet man sämtliche Hahne  $c, c', c''$  usw. Das Quecksilber steht dann in beiden Schenkeln je eines Hebels gleich hoch, über demselben ist in allen Rohren Luft von 1 Atm. Man öffnet jetzt vorsichtig den Hahn  $f$ , bis das Quecksilber in  $ab$  eine Niveaudifferenz von  $2\frac{1}{2}$  Atm anzeigt und schließt die Hahne  $c$  und  $f$ . Man hat jetzt über dem Quecksilber in allen übrigen Hebeln den Druck von  $2\frac{1}{2}$  Atm. Sodann öffnet man wieder  $f$  vorsichtig und drückt das Quecksilber im Hebel  $a'b'$  hinauf, da  $c$  geschlossen ist, kann der Druck aus  $de$  nur auf den Schenkel  $b'$  wirken und hebt also das Quecksilber bis  $a'$ . In  $b'$  lastet also jetzt ein Druck von  $6\frac{1}{2}$  Atm, über dem Quecksilber in  $a'$  noch ein Druck von  $2\frac{1}{2}$  Atm, in allen übrigen Hebeln, in denen der Druck aus  $de$  in beiden Schenkeln wegen der offenen Hahne  $a'a''$  gleichmäßig wirken kann, herrscht ein Druck von  $6\frac{1}{2}$  Atm. Man schließt nun  $f$  und  $c'$ , hebt dann nach vorhergehender Öffnung von  $f$  in  $a''b''$  das Quecksilber usw., bis nach Hebung des Hg in dem 11. Hebel in  $de$   $46\frac{1}{4}$  Atm herrschen. Infolge Zwischenschaltung abgeschlossener Gasvolumina zwischen die hintereinandergeschalteten Manometer erreicht man also die Verkürzung des Manometers. Der Druck steigt in den Hebelkammern von links nach rechts stets um ca. 4 Atm an. Hat man den gewünschten Druck eingestellt, so schließt man  $f$  und öffnet  $g$  zur Vergleichung mit dem zu messenden Druck. Die jetzt noch erforderliche geringe Einstellung macht man

<sup>1)</sup> Gewöhnliches Federrohrmanometer, siehe z. B. O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik Bd. I, S. 449.

mit dem U-Rohr  $a'''b'''$ . Zur Auswertung des Druckes hat man nur alle Quecksilbersäulen, deren Längen an Stäben abgelesen werden, zu addieren<sup>1)</sup>

Um bei tiefen Temperaturen Isothermen der Gase bei hohen Drücken (bis zu 100 Atm.) aufzunehmen, konstruierte Kamerlingh Onnes<sup>2)</sup> eine Apparatur, die teilweise in Fig. 79 abgebildet ist

Kamerlingh Onnes bedient sich zur Kompression eines Apparates, der analog dem Regnaultschen oder Amagatschen (Fig. 72) in der Meßrohre nur einseitig belastet wird. Man sieht in Fig. 79 bei  $A$  das Piezometer<sup>3)</sup>, bestehend aus einem in Quecksilber tauchenden weiten, mit Gas gefüllten Glasrohr, das sich innerhalb eines Stahlzylinders befindet. Das weite Glasrohr endet in ein durch den Stahlzylinder dicht hindurchgehendes beträchtlich engeres Glasrohr von 3 mm lichter Weite und 50 cm Länge, das genau graduert ist und von einem Wassermantel genau bekannter Temperatur umgeben wird. An das Ende des graduerten Rohres ist mit Hilfe einer geeigneten Kappe  $q_2$  eine Stahlkapillare angeschlossen, die in das Bad  $B$  tiefer Temperatur (den Kryo- staten) hinüberführt. Bei  $q_1$  schließt an die Stahlkapillare ein enges Glasrohr an, das in ein erweitertes Reservoir endet. Man muß Kaltebad und Kompressionsapparat trennen, weil man in dem Kaltebad keine Meniskus- ablesungen machen kann. Wird die bekannte Gasmenge, deren Temperatur und Volumen bei 1 Atm. beim Einfüllen in das Piezometer genau festgestellt wurde, komprimiert, so steigt der Quecksilbermeniskus bis in die Rohre bei  $g_2$  und wird dort abgelesen. Der größte Teil des komprimierten Gases befindet sich hierbei in dem Glasgefäß in  $B$ . Da man sowohl das Volumen bis  $g$ , als von  $q_2$  bis  $g_1$ , als von  $g_1$  bis zum Ende des Apparates genau kennt, ebenso die Temperatur der graduerten Rohre bei  $q_2$ , so weiß man, bei bekannter Isotherme für Zimmertemperatur, die komprimierte Gasmenge in dem graduerten Rohr bei  $g_2$  und somit auch die in dem Glasrohr bekannten Volumens in dem Kaltebad. Die Temperatur des in einem Dewarbecher befindlichen Kaltebades<sup>4)</sup> aus flüssiger Luft, flüssigem Wasserstoff oder flüssigem Helium

<sup>1)</sup> Betreffs Korrekturen wegen Temperaturen des Hg und des Gewichtes der komprimierten Luft siehe die Originalarbeit.

<sup>2)</sup> H. Kamerlingh Onnes u. H. H. Francis Hyndman, Piezometer mit variablem Volumen für niedrige Temperaturen, Comm. Lab. of Phys. Leiden, Nr. 69 (1901), mit 2 Tafeln; H. Kamerlingh Onnes u. H. H. F. Hyndman, Ib. Nr. 78 (1902) (Isothermen von Sauerstoff), H. Kamerlingh Onnes u. C. Briaac, ib. Nr. 97 (1907) (Isothermen von Wasserstoff), mit 2 Tafeln.

<sup>3)</sup> Apparate zur Messung der Kompression von Gasen und insbesondere von Flüssigkeiten nennt man auch Piezometer.

<sup>4)</sup> Ueber die Herstellung von Kaltebädern konstanter Temperatur (bis auf  $\frac{1}{100}^\circ$ ), bei denen einerseits das verflüssigte Gas regelmäßig verdampft und abgesaugt wird, andererseits flüssiges Gas zuströmt, siehe die bewunderungswürdigen Arbeiten

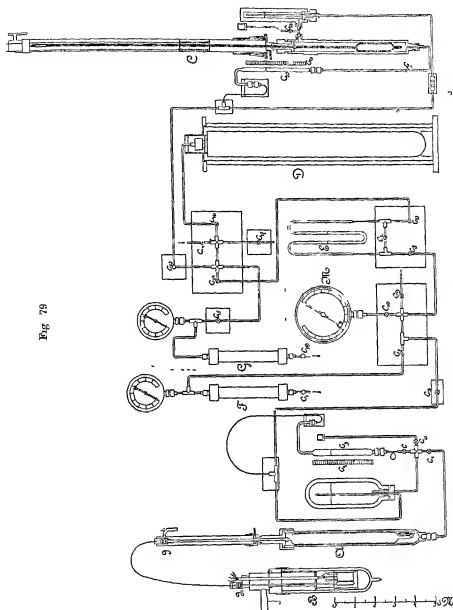


Fig. 79

wird mit Hilfe des in Fig. 79 ersichtlichen Platinwiderstandsthermometers (s. w. u.) gemessen — Die Kompression der Gase wird in der

von H. Kamerlingh Onnes, Comm. Lab. of Phys. Leiden, N<sup>o</sup> 51 (1899) Bad. aus  $N_2O$  oder  $O_2$ , ib. 88 (1903) Bad. aus  $N_2$  ( $-210^\circ C$ ), ib. N<sup>o</sup> 94 (1905/06) Bad. aus  $O_2$  unter  $-210^\circ C$ , aus  $H_2$  für  $-259^\circ C$ , N<sup>o</sup> 128 (1911) aus  $He$  für  $-2^\circ$ . Allen Abhandlungen sind ausführliche Tafeln beigegeben.

Weise vorgenommen, daß eine Bombe mit komprimierter Luft über  $c_1$  und das Trockenrohr  $R'$  sowie über die Hähne  $c_7$  und  $c_{11}$  ihren Druck auf ein bombenartiges Stahlgefäß bei  $c_1$  überträgt, das über die Hälfte mit Quecksilber gefüllt ist und einen Quecksilberstandszeiger bei  $c_8$  hat (Skala  $c_2$ ). Das Quecksilber überträgt den Druck über  $c_2$  und  $c_8$  auf das Piezometer. Der Druck in  $A$  wird in bequemer Weise mit Hilfe eines zweiten Piezometers  $C$  gemessen, das mit Hilfe des verkürzten Standardmanometers (Fig. 78) geeicht ist. In dem Piezometer  $C$  befindet sich z. B. Sauerstoff. Der Stand des Quecksilbermembrans wird in der engen, wasserumspulten Kapillare abgelesen und gibt unmittelbar den im Apparat herrschenden Druck. Zur möglichststen Erhöhung der Empfindlichkeit wählt man für verschiedene Druckbereiche verschieden große Piezometer mit verschieden großen Gasmengen, um selbst bei hohen Drücken noch größere, genau zu messende Gasvolumina zu haben<sup>1)</sup>. Das Piezometer  $C$  wird ebenfalls durch komprimierte Luft über  $c_{10}$ , das Trockenrohr  $G$  und die Hähne  $c_{18}$  und  $c_1$ , betätigt. Der Vergleich der Drücke in den Piezometern  $A$  und  $C$  geschieht mit Hilfe des Differentialmanometers  $E$ .  $D$  ist eine Bombe mit komprimierter Luft zur Nachregulierung des Druckes.

In einer sehr schönen Arbeit hat endlich P. P. Koch<sup>2)</sup> im Röntgenschen Institut in München Isothermen der Luft bei  $0^\circ$  und  $-79^\circ \text{C}$  bis zu 200 Atm bestimmt, indem er sich ebenso wie J. O. Natterer, S. v. Wroblewski und A. W. Witkowski der Methode des konstanten Volumens bediente. Nach dieser Methode füllt man stets bei bekannter Temperatur ein genau bekanntes Volumen auf einen gemessenen Druck mit Gas auf und mißt dann das Volumen des entspannten Gases bei 1 Atm Druck und Zimmertemperatur, um die Gasmenge festzustellen. Nach dieser Methode sind also auch bei hohen Drücken die zu messenden Gasvolumina groß — Nach derselben Methode des konstanten Volumens untersuchen L. Holboin und H. Schultze<sup>3)</sup> in der Physik-Techn. Reichsanstalt das Argon. Holboin und Schultze verwenden als Druckmesser eine Druckwaage<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe H. Kamerlingh Onnes, *Comm. Lab. of Phys. Leiden*, Nr. 50 (1899) Ueber Gaspräzisionspiezometer mit variablem Volumen (mit 2 Tafeln).

<sup>2)</sup> P. P. Koch, *Ann. d. Phys.* (4), **27**, 311–345 (1906).

<sup>3)</sup> Siehe die vorläufige Mitteilung der ausgezeichneten Apparatur, die, um Verluste an Edelgas zu vermeiden, besondere Einrichtungen aufweist, in *ZS f. Instik.* **32**, 123 (1912), mit Abbildung.

<sup>4)</sup> Bezüglich der Druckwaage siehe den Artikel W. Meißner über Manometer im *Handwörterbuch d. Naturwiss.* Bd. 6, sowie die Arbeiten von H. F. Wiebe, *ZS f. Instik.* **30**, 206 (1910), W. Meißner, *ib.* **30**, 137 (1910), L. Holboin u. A. Baumann, *Ann. d. Phys.* (4), **31**, 945 (1910), siehe auch weiter unten.

## Versuchsergebnisse

Was nun die von den im vorhergehenden Abschnitt genannten Forschern erzielten Versuchsergebnisse anlangt, so hatte bereits H V Regnault bei Zimmertemperatur gefunden, daß sich Luft,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $HCl$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $(CN)_2$ , in dem von ihm untersuchten relativ geringen Druckbereich bei konstanter Temperatur stark komprimieren lassen als es dem Boyle-Mariotteschen Gesetz entspricht, während der Wasserstoff, den Regnault „le gaz plus que parfait“ nannte, als einziges Gas sich weniger stark komprimieren ließ. Während nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz für eine bestimmte ideale Gasmenge bei konstanter Temperatur das Produkt  $p v$  konstant ist, also den Wert wie bei 1 Atm Druck auch bei höheren Drücken beibehält, fand Regnault bei der ersten Gruppe der Gase, daß zu einem Wert  $p$  von mehreren Atmosphären ein kleineres  $v$  gehörte, als dem Produkt  $p v$  für 1 Atm Druck entsprach. Mit zunehmendem Druck verminderte sich bei dieser Gruppe von Gasen das Produkt  $p v$ . Bei der zweiten Gruppe, die bei Zimmertemperatur zur Zeit Regnaults nur durch den Wasserstoff, nach den Untersuchungen von Kamerlingh Onnes aber auch noch durch Helium und Neon repräsentiert wird, liegen die Verhältnisse umgekehrt, das Produkt  $p v$  steigt mit zunehmendem Druck. Ein Bild der Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz beim Druck von wenigen Atmosphären gibt folgende Tabelle Regnaults:

Tabelle 31

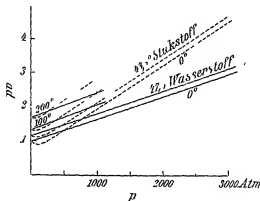
v	Luft		Stickstoff		Kohlensäure		Wasserstoff	
	p	p v	p	p v	p	p v	p	p v
1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
$\frac{1}{2}$	1,9978	0,9989	1,9986	0,9999	1,9829	0,9914	2,0011	1,0006
$\frac{1}{8}$	7,9457	0,9932	7,9641	0,9955	7,5194	0,9399	8,0299	1,0042
$\frac{1}{20}$	19,7199	0,9860	19,7886	0,9894	16,7054	0,8953	20,2687	1,0134

Für eine beliebige Menge der obengenannten Gase ist das Volumen beim Druck  $p = 1$  selbst gleich 1 gesetzt. Bei Gültigkeit von Boyle-Mariottes Gesetz müßte bei den Volumina  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{20}$  der Druck 2, 8 und 20 Atm betragen, bzw.  $p v$  stets den Wert 1 besitzen. Man sieht, daß bei Luft die Verminderung von  $p v$  bis zu 20 Atm 1,4%, bei  $N_2$  1,06%, bei  $CO_2$  schon 16,5%, bei  $H_2$  dagegen die Vermehrung von  $p v$  1,3% beträgt. Wir werden später sehen, daß die große Abweichung bei  $CO_2$  mit deren leichter Verflüssigbarkeit zusammenhängt.

J O Natterer entdeckte als erster die Tatsache, daß die Gase

der ersten Gruppe, bei Zimmertemperatur komprimiert, zuerst eine Abnahme des Produktes  $p v$ , dann aber bei noch höheren Drücken eine Zunahme von  $p v$  aufweisen, sich also dann so wie Wasserstoff schon bei niedrigen Drücken verhalten. Mit steigendem Druck weisen die Gase der ersten Gruppe bei Zimmertemperatur also ein Minimum von  $p v$  auf. Natterer untersuchte, wie erwähnt, Luft,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  bis zu etwa 3000 Atm. L. Cailliet konnte das von Natterer ge-

Fig. 80



fundene Minimum der ersten Gruppengase durch genauere Messungen an Luft,  $N_2$  und  $H_2$  bestätigen.

Ein klares Bild der obwaltenden Verhältnisse durch ein großes Druck- und Temperaturintervall boten erstmalig die Untersuchungen Amagats. Wenn man sich die numerischen Resultate bei der Kompression von Gasen veranschaulichen will, so kann man sich in einem Diagramm als Abszissen die Drücke und als Ordinaten die Kompressibilitäten auftragen. Nennt man  $v_1$  das Volumen einer beliebigen Gasmenge bei der Temperatur  $\Theta$  und dem Druck  $p_1$ ,  $v_2$  das kleinere Volumen bei dem höheren Druck  $p_2$  und derselben Temperatur  $\Theta$ , so ist die mittlere Kompressibilität  $\gamma_m$  (bei der Temperatur  $\Theta$ ) definiert durch

$$\gamma_m = \frac{1}{v_1} \frac{v_1 - v_2}{p_2 - p_1},$$

also durch den Quotienten aus relativer Volumverminderung und zugehöriger Druckerhöhung. Die wahre Kompressibilität  $\gamma_w$  ist gegeben durch die Gleichung<sup>1)</sup>

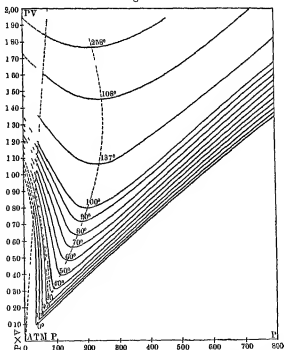
$$\gamma_w = - \frac{1}{v} \frac{dv}{dp}$$

<sup>1)</sup> Der Kompressibilitätskoeffizient  $\gamma_w$  ist der reziproke Wert des auf S. 200 erwähnten Elastizitätskoeffizienten.

Man kann sich aber auch die Kompression der Gase nach dem Vorgang Amagats veranschaulichen, indem man als Abszissen Drücke und als Ordinaten die zu ein und derselben Temperatur gehörenden  $pv$ -Werte einträgt, wie dies in der folgenden Figur geschehen ist

Fig 80 zeigt z B den Verlauf der Amagatschen Kurven von  $H_2$  bei  $0^\circ$ ,  $47,5^\circ$ ,  $100^\circ$  und  $200^\circ C$  (ausgezogene Kurven) und von  $N_2$  bei  $0^\circ$ ,  $43,5^\circ$ ,  $100^\circ$  und  $200^\circ C$  (gestrichelte Kurven) bis zu Drücken von 3000 Atm. Der Wert  $pv$  für  $0^\circ C$  und 1 Atm Druck ist in der Zeichnung als 1 angenommen. Bei Gültigkeit des Boyle-Mariotteschen Gesetzes müßten die  $pv$ -Linien zur Abszissenachse parallele Geraden sein. Man sieht jedoch, daß bei hohen Drücken der  $pv$ -Wert beträchtlich ansteigt, d h die Gase lassen sich in diesen hohen Druckgebieten weniger stark komprimieren als das ideale Gasgesetz fordert. Bei  $N_2$  sieht man aus Fig 80 noch deutlich das  $pv$ -Minimum. Feiner kann man entnehmen, daß in den Gebieten hoher Drücke die Kurven von  $N_2$  und  $H_2$  fast gerade Linien sind<sup>1)</sup>

Fig 81

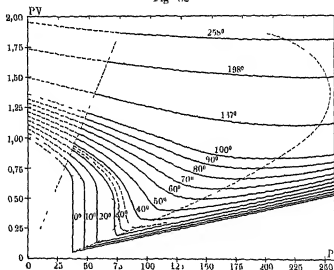


In den Fig 81 und 82 sind die von Amagat aufgenommenen, besonders lehrreichen, für alle Gase typischen Kurven für  $CO_2$  in derselben

<sup>1)</sup> Dasselbe gilt für die anderen Gase

Weise veranschaulicht. Fig. 82 stellt das linke Drittel der Fig. 81 mit vergrößerten Abszissen und verkleinerten Ordinaten dar. Wieder ist der Wert  $p \cdot v$  für  $0^\circ \text{C}$  und 1 Atm Druck gleich 1 gesetzt. Wir interessieren uns vorläufig nur für diejenigen Isothermen, die oberhalb  $31^\circ \text{C}$  (der kritischen Temperatur von  $\text{CO}_2$ , s. w. u.) liegen, weil bei tieferen Temperaturen ein Teil der Kurven sich bereits auf den flüssigen Zustand bezieht. Die Isothermen für  $31^\circ$  und  $35^\circ \text{C}$  sind in beiden Figuren strichliert. Man sieht aus beiden Figuren, daß alle untersuchten Kurven Minima der  $p \cdot v$ -Weite aufweisen, die mit steigender Temperatur zunächst mehr nach der Seite der höheren Drücke rücken, um bei noch höheren Tempera-

Fig. 82



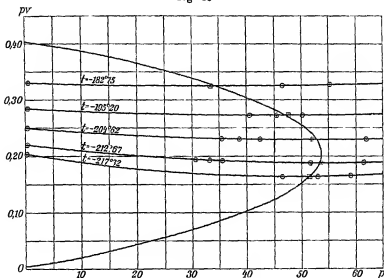
turen sich wieder den niedrigeren Drücken zuzuwenden. Mit steigender Temperatur werden die Minima immer verwischener. Da die Minima mit genügend steigender Temperatur immer mehr nach links rücken, so nähert sich die Kohlensäure (und ebenso die übrigen Gase) mit genügend hoher Temperatur dem Verhalten von  $\text{H}_2$  bei gewöhnlicher Temperatur. Gleichzeitig sieht man aus der Abflachung der Minima (Fig. 82), daß bei genügender Steigerung der Temperatur immer mehr horizontale Kurven, d. h. der ideale Gaszustand erreicht wird. Die Minima in Fig. 81 und 82 sind durch eine parabolische, punktierte Kurve (s. w. u.) miteinander verbunden. Die zweite parabolische Kurve von Fig. 82 wird später erklärt werden<sup>1)</sup>. Aus den Fig. 81 und 82 wird klar, daß in der Gegend

<sup>1)</sup> Der linke punktierte Teil aller Isothermen ist von Amagat nicht direkt beobachtet.



des Minimums von  $pv$  die Kohlensäure (und die übrigen Gase) auch bei hohen Drücken das Boyle-Mariottesche Gesetz befolgen. Interessant ist noch, zu bemerken, daß die Kurven gleichen Volumens (Isochoeren), denen die Gleichung  $v = pv/p = \text{konst}$  entspricht, in den Fig 81 und 82 offenbar durch gerade Linien, die von dem Koordinatenursprung ausgehen, dargestellt werden. Denn diese Geraden zeigen für  $p = 0$  den Wert  $pv = 0$  und für jeden anderen Punkt der Geraden ist der Quotient  $\frac{pv}{p} = v$  konstant und zwar gleich der trigonometrischen Tangente des Neigungswinkels der Geraden gegen die Abszissenachse <sup>1)</sup> —

Fig 83



Ganz analog wie bei  $\text{CO}_2$  liegen die Verhältnisse bei  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ , welche Amagat noch untersuchte.

Es war von vornherein nach obigen Betrachtungen zu erwarten, daß auch der Wasserstoff bei tieferen Temperaturen Minima der  $pv$ -Isothermen aufweisen würde. Dies haben A. W. Witkowski sowie H. Kamerlingh Onnes und C. Briaac <sup>2)</sup> experimentell konstatiert. In Fig 83 sind die  $\text{H}_2$ -Isothermen zwischen  $-182,75^\circ$  und  $-217,32^\circ \text{C}$

<sup>1)</sup> Eine Isobare wird in Fig 81 u. 82 durch eine vertikale Linie parallel der Ordinatenachse dargestellt.

<sup>2)</sup> H. Kamerlingh Onnes u. C. Briaac, Comm. Lab. of Phys. Leiden, Nr. 97, 99 und 100 (1907), siehe auch J. C. Schaalkwijk, ib. 70 (1901), sowie W. J. de Haas u. H. Kamerlingh Onnes u. W. J. de Haas, ib. 127 (1912).

mit der die Minima verbindenden Parabel eingetragen<sup>1)</sup> Die Minima sind noch bei diesen tiefen Temperaturen wenig ausgeprägt

Kameilingh Onnes untersuchte ferner von zweiatomigen Gasen noch zusammen mit H H F Hyndman<sup>2)</sup> den Sauerstoff bei tiefen Temperaturen und hohen Drucken und von einatomigen Gasen das Helium<sup>3)</sup>, das sich wie Wasserstoff verhält, von  $+100^{\circ}\text{C}$  bis zu  $-259^{\circ}\text{C}$ , sowie mit C A Crommelin<sup>4)</sup> das Argon zwischen  $+20^{\circ}\text{C}$  und  $-150^{\circ}\text{C}$  — Von anderen hiehergehörigen Arbeiten erwähnen wir noch die von A Winkelmann<sup>5)</sup> über das Äthylen bei  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}\text{C}$  und 1–3 Atm, von F Roth<sup>6)</sup> über  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  zwischen  $0^{\circ}$  und  $184^{\circ}\text{C}$  und 10–60 Atm, von S v Wroblewski<sup>7)</sup> über Wasserstoff bei  $99,14^{\circ}$ ,  $0^{\circ}$ ,  $-103,55^{\circ}$  und  $-182,45^{\circ}$  und 1 bis 70 Atm, von A W Witkowski<sup>8)</sup> über Luft von  $+100^{\circ}\text{C}$  bis  $-145^{\circ}\text{C}$  und Drucken zwischen 1 und 125 Atm und über Wasserstoff<sup>9)</sup> von  $+100^{\circ}$  bis  $-212^{\circ}\text{C}$ , weiter von A Leduc<sup>10)</sup>, der zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}\text{C}$  und 1–3 Atm eine Reihe von Gasen genau untersuchte, und von P P Koch<sup>11)</sup> über Luft von  $0^{\circ}$  und  $-79^{\circ}\text{C}$  bis zu 200 Atm Endlich haben noch W Ramsay und M W Travers<sup>12)</sup> die Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon zwischen 1 und 100 Atm bei  $11,2^{\circ}$  und  $237,3^{\circ}\text{C}$  in einer ausgezeichneten Arbeit untersucht<sup>13)</sup>

### b) Abweichungen vom Gay-Lussacschen Gesetz

Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten der Gase bei dem Druck von einer Atmosphäre

Wir werden in diesem Abschnitt b) zeigen, daß die realen Gase ebensowenig als sie dem Boyle-Mariotteschen Gesetz exakt ge-

<sup>1)</sup>  $p \cdot v$  für  $0^{\circ}\text{C}$  und 1 Atm ist wieder gleich 1 gesetzt

<sup>2)</sup> H Kameilingh Onnes u H H F Hyndman Comm Lab of Phys Leiden, Nr 78 (1902)

<sup>3)</sup> H Kameilingh Onnes, Comm Lab of Phys Leiden, Nr 102 (1907/08)

<sup>4)</sup> H Kameilingh Onnes u C A Crommelin, ib Nr 118 (1910)

<sup>5)</sup> A Winkelmann Ann d Phys (3), 5, 92 (1878)

<sup>6)</sup> F Roth, Ann d Phys (3), 11, 1 (1880)

<sup>7)</sup> S v Wroblewski, Wien Ber 97 (II), 1321 (1888)

<sup>8)</sup> A W Witkowski, Bull d l'Acad de Cracovie 1891, 181, Phil Mag (5), 41, 288 (1896)

<sup>9)</sup> A W Witkowski, Bull de l'Acad de Cracovie 6, 305 (1905)

<sup>10)</sup> A Leduc, Ann chim phys (7), 15, 5 (1898) C R 148, 407–410 (1909)

<sup>11)</sup> P P Koch Ann d Phys (4), 27 311–345 (1908)

<sup>12)</sup> W Ramsay u M W Travers, Z f phys Chem 38, 675 (1901)

<sup>13)</sup> Genaue Zählendaten über alle Gase siehe bei A Winkelmann, Handb d Physik, 2 Aufl, Bd I, S 1257 ff u bei Landolt-Bohrstein-Roth, Phys-chem Tabellen, 4 Aufl S 61 f

hören, das Gay-Lussacsche Gesetz genau befolgen. Hierbei sind die Abweichungen ebenfalls um so kleiner, je höher die Temperatur und je kleiner der Druck des betrachteten Gases ist. Bei gewöhnlicher Temperatur sind schon bei 1 Atm kleine Abweichungen der Gase vom Gay-Lussacschen Gesetz insofern vorhanden, als der Spannungs- und Ausdehnungskoeffizient der Gase für jedes einzelne Gas nicht genau gleich sind und auch ihre Werte für die verschiedenen Gasarten etwas variieren. — Wir erinnern hierz. daran, daß wir den mittleren <sup>1)</sup> Spannungskoeffizienten  $\alpha_p$  definieren durch die Gleichung

$$\alpha_p = \frac{1}{p_0} \frac{p_\theta - p_0}{\theta}$$

bzw. den mittleren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_v$  durch die Gleichung

$$\alpha_v = \frac{1}{v_0} \frac{v_\theta - v_0}{\theta}$$

Es entspricht also stets die Drucksteigerung bzw. Volumvergrößerung der Erwärmung von 0 auf  $\theta$ , und diese Zunahmen sind stets in Bruchteilen des Druckes bzw. Volumens bei 0° C auszudrücken.

Die genauen experimentellen Methoden zur Bestimmung der Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten der Gase bei gewöhnlichem Druck, die für die Gasthermometrie sehr wichtig sind, werden wir später betrachten. Wir wollen nur jetzt die prinzipielle Methodik schematisch kennen lernen. Nachdem L. J. Gay-Lussac, J. Dalton, P. L. Dulong und A. Th. Petit, F. Rudberg und G. Magnus <sup>2)</sup> bereits Versuche zur Bestimmung dieser Konstanten angestellt hatten, war es wieder H. V. Regnault <sup>3)</sup>, der als erster exakte Daten feststellte.

Zur Bestimmung des Spannungskoeffizienten verwendete Regnault neben anderen Apparaten einen gleichzeitig als Gasthermometer verwendbaren, der in Fig. 84 abgebildet ist.

Man sieht ein kugelförmiges Glasreservoir, das entweder in Eis gepackt oder von siedenden Wasserdämpfen umhüllt wird. Es ist durch

<sup>1)</sup> Der wahre Spannungskoeffizient ist natürlich definiert durch die Gleichung

$$\alpha_p = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \frac{1}{p_0}$$

und der wahre Ausdehnungskoeffizient durch die Gleichung

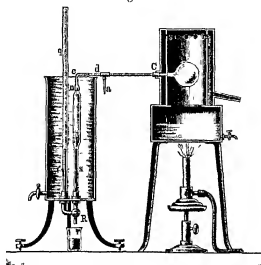
$$\alpha_v = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{1}{v_0}$$

<sup>2)</sup> Siehe „Das Ausdehnungsgesetz der Gase“ Abhandlungen von Gay-Lussac, Dalton, Dulong u. Petit, Rudberg, Magnus u. Regnault (1802–1842), herausgeg. von W. Ostwald in Ostwalds Klassikern Nr. 44, Leipzig, W. Engelmann 1894.

<sup>3)</sup> H. V. Regnault, Mem. Acad. Sciences 21, 20 (1841). Siehe insbesondere Tafel I.

die Röhre  $cdC$  mit dem von einem Wasserbad umgebenen Quecksilbermanometer  $ussq$  verbunden.  $R$  ist ein Dreiweghahn, der entweder die beiden Manometerschenkel verbindet oder das Quecksilber ausfließen läßt. Man füllt nach dem Evakuieren des Apparates bei  $a$  Gas ein, spült mehrere Male aus und schmilzt bei  $a$  ab. Sodann füllt man durch  $q$  Quecksilber auf, bis dieses in dem rechten Schenkel eine Marke bei  $n$  erreicht. Man liest jetzt den Barometerstand und die Quecksilberneiveau-

Fig. 84



differenz ab und hat durch Summation den Druck  $p_0$ , wenn das Reservoir von Eis umgeben war. Wird es von Wasserdampf von  $100^\circ \text{C}$  umspült und stellt man nach Erreichung des Temperaturgleichgewichtes wieder auf  $n$  ein, so erhält man den Druck  $p_{100}$ . Bei der Berechnung hat man zu beachten, daß nicht das ganze Gas auf der Temperatur  $0^\circ$  bzw.  $100^\circ \text{C}$  war. Nennt man  $V$  das Volumen des Reservoirs bis zum Punkte  $C$  bei  $0^\circ \text{C}$ ,  $v$  das Volumen des schädlichen Raumes  $Cdn$  ebenfalls bei  $0^\circ \text{C}$ ,  $\gamma$  den Ausdehnungskoeffizienten des Reservoirmaterials,  $\gamma_1$  den des Glases für den Teil  $Cdn$ ,  $\Theta_1$  die Temperatur des schädlichen Raumes bei dem Eisversuch,  $\Theta_2$  bei dem Wasserdampfversuch, so ist das Gasvolumen bei dem ersten Versuch  $V + v(1 + \gamma_1 \Theta_1)$ . Wäre alles Gas auf  $0^\circ \text{C}$ , so würde sein Volumen  $V + \frac{v(1 + \gamma_1 \Theta_1)}{1 + \alpha_p \Theta_1}$  unter dem Drucke  $p_0$  betragen. Der Wert des Druckvolumenproduktes für  $0^\circ \text{C}$  wäre also

$$p_0 \left[ V + v \frac{(1 + \gamma_1 \Theta_1)}{(1 + \alpha_p \Theta_1)} \right]$$

Beim zweiten Versuch ist das Volumen des Gases

$$V(1 + \epsilon_{100}) + v(1 + \epsilon_1 \Theta_2)$$

Wäre alles Gas bei 0° C, so würde sein Volumprodukt betragen.

$$\left[ V \frac{(1 + \epsilon_{100})}{(1 + \sigma_p 100)} + v \frac{(1 + \epsilon_1 \Theta_2)}{(1 + \sigma_p \Theta_2)} \right] p_{100}$$

Durch Gleichsetzung beider auf 0° C sich beziehender Ausdrücke nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz erhält man, wenn man noch

$$\sigma = \frac{v}{V} \left( p_{100} \frac{1 + \epsilon_1 \Theta_2}{1 + \sigma_p \Theta_2} - p_0 \frac{1 + \epsilon_1 \Theta_1}{1 + \sigma_p \Theta_1} \right)$$

setzt, den Ausdruck

$$\alpha_p = \frac{p_{100}(1 + \epsilon_{100}) - p_0 + \sigma}{(p_0 - \sigma) 100}$$

$\sigma$  ist nur eine Korrektionsgröße. Man setzt daher in dem Ausdruck für  $\sigma$  zunächst  $\alpha = 0,00367$  und berechnet einen Näherungswert von  $\sigma_p$ , den man dann zur genauen Ermittlung von  $\sigma_p$  verwendet.

Zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten  $\sigma$  verwendete Regnault u. a. den gleichen Apparat, nur mit einem etwas anders eingerichteten Manometer (Fig. 85).

Das Gasreservoir ist bei  $p$  an das weichenklige, von einem Wasserbad (Rührvorrichtung  $oo'$ ) umgebene Manometer angeschlossen. Der linke Schenkel des Manometers ist genau graduert,  $s$  und  $s'$  sind zwei Hähne, deren Querschnitt  $B'$  zeigt. Man kann entweder beide Schenkel verbinden oder beide gleichzeitig oder jeden Schenkel getrennt nach unten öffnen. Hat man das gasgefüllte Reservoir bei 0° C, so füllt man Quecksilber im linken Schenkel bis  $\sigma\sigma$ . Man hat dann eine solche Gasmenge im Reservoir zu wählen, daß auch im rechten Schenkel das Niveau so gut wie  $\sigma\sigma$  ist. Nach Ablesung der nötigen Daten erhitzt man das Reservoir durch Wasserdämpfe und läßt das Gas sich unter gleichbleibendem Druck ausdehnen, d. h. man läßt aus beiden Schenkeln Quecksilber so lange auslaufen, bis wieder gleiches Niveau vorhanden ist. Das Gas erfüllt dann den linken Manometerschenkel bis  $\beta$ . Durch ganz analoge Ueberlegungen und Korrekturen wie bei  $\sigma_p$  erhält man auch hier den Wert  $\alpha$ .

Wir begnügen uns vorläufig damit, in der folgenden Tab. 32 die Werte von  $\sigma$  und  $\alpha_p$  zwischen 0° und 100° C bei 1 Atm bzw. für  $p_0 = 1$  Atm für einige Gase zu bringen.

Fig. 85

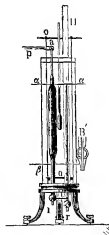


Tabelle 32

Gas	Beobachter	$p$	$\alpha_1$ (0—100°)	$p_0$	$\alpha_p$ (0—100°)
Helium	Travers u Inguetod <sup>1)</sup>	—	—	700 mm	0,00386255
"	"	—	—	500 "	0,0086628
Wasserstoff	Regnault	1 Atm	0,009661	1 Atm	0,003668
"	Chappuis <sup>2)</sup>	1 m Hg	0,00866004	1 m Hg	0,00866254
"	Kamerlingh Onnes u Boudin <sup>3)</sup>	—	—	"	0,0086627
"	Richards u Mark <sup>4)</sup>	1 Atm	0,0096609	—	—
"	Travers u Inguetod	—	—	700 mm	0,00866255
"	"	—	—	500 "	0,0086627
Stickstoff	Regnault	—	—	1 Atm	0,008668
"	Chappuis	1 m Hg	0,00367918	1 m Hg	0,0086744
"	"	1 487 m	0 00867730	793,5 mm	0,0086718
"	"	—	—	530,8 "	0,0086688
Sauerstoff	Makower u Noble <sup>5)</sup>	—	—	668,88	0,0086788
"	"	—	—	958,94	0,0086698
Luft	Regnault	1 Atm	0,008671	1 Atm	0,008665
Kohlenoxyd	"	"	0,003669	"	0,008667
Chlor	Pier <sup>6)</sup>	"	0,008883	"	0 008807
kohlendioxyd	Regnault	"	0,008710	"	0,008688
"	Richards u Mark	—	0,0087282	—	—
Schwefeldioxyd	Regnault	"	0 008908	1 Atm	0,003845
Stickstoffoxydul N O	"	"	0,004714	"	0,008676

Man sieht, daß bei jedem einzelnen Gas zwei  $\alpha$ , nicht genau gleich  $\alpha_p$  ist und daß ihre Werte für verschiedene Gase auch mit deren Natur variieren, die Abweichungen sind aber namentlich bei den schwer zu verflüssigenden Gasen (s w u) sehr klein und würden bei noch kleineren Drücken völlig verschwinden

<sup>1)</sup> M W Travers u A Inguetod, Phil Trans A 200, 105—194 (1908),  
ZS phys Chem 45, 385 (1908)

<sup>2)</sup> P Chappuis, Trav et Mem Bur Intern Poids et Mes 13, 190 (1903)

<sup>3)</sup> H Kamerlingh Onnes u M Boudin, Comm Lab of Phys Leiden  
Nr 60 (1900)

<sup>4)</sup> Th W Richards u Mark, ZS phys Chem 43, 475 (1903)

<sup>5)</sup> W Makower u R Noble, Proc Roy Soc 72, 379 (1908)

<sup>6)</sup> M Pier, ZS phys Chem 62, 365 (1908)

# Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten der Gase bei hohen Drucken

Wenn wir die Abweichungen vom Gay-Lussacschen Gesetz im Bereich hoher Drücke summarisch überblicken wollen<sup>1)</sup>, so empfiehlt es sich, die schwer zu verflüssigenden Gase (s w u) von den leicht zu verflüssigenden getrennt zu betrachten. Wir wenden uns also zunächst den ersteren zu.

Es sind hier vor allem die Arbeiten von H V Regnault<sup>2)</sup>, A W Witkowski<sup>3)</sup> und von E H Amagat<sup>4)</sup> zu nennen. Regnault bediente sich zur Bestimmung des Spannungskoeffizienten bis zu Drücken von 5 Atm des Apparates von Fig 84, zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten bis zu Drücken von 3 Atm des Apparates von Fig 85, während er für seine bis zu etwa 20 Atm reichenden Versuche zur Bestimmung von  $\alpha_p$  eine eigene Apparatur konstruierte, die in der Originalarbeit einzusehen ist. Witkowski bildete die Methode Regnaults für die Bestimmung von  $\alpha_p$  bis zu Drücken von 130 Atm fort. Er füllte zwei miteinander durch ein enges Rohr kommunizierende Gefäße bekannten Volumens  $v_1$  und  $v_2$ , von denen eines sich auf 0°, das andere auf der Temperatur  $\Theta$  befand, mit dem zu untersuchenden Gas, so daß der Druck  $p$  in beiden Gefäßen gleich und von bekannter Größe war. Nach Unterbrechung der Kommunikation wurden beide Gefäße entspannt und die Menge des in ihnen enthaltenen Gases bei 0° und 1 Atm Druck gemessen. Witkowski hat dann alle Daten zur Berechnung von  $\alpha_p$ . Amagat ermittelte sowohl den Spannungs- als Ausdehnungskoeffizienten bis zu 3000 Atm aus den von ihm mit den früher geschilderten Apparaten aufgenommenen  $p v$ ,  $p$ -Isothermen, die ja ohne weiteres deren Berechnung gestatten. Da die Versuche Amagats sich über ein sehr großes Druckbereich ausdehnen und die von Regnault und Witkowski mit ihnen im Einklang stehen, betrachten wir bloß die Resultate Amagats.

Was zunächst den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p$  anlangt, so sind die Werte für  $\alpha_p$  zwischen 0° und 100° C, d h die Werte des Quotienten  $\frac{1}{v_0} \frac{v_{100} - v_0}{100}$ , in Fig 86 für H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und Luft im Bereich von 1 bis 1000 Atm eingetragen<sup>5)</sup>. Da die Kurven sich bei allen

<sup>1)</sup> Bei idealen Gasen muß  $\alpha_p$  und  $\sigma_p$  von Druck und Temperatur unabhängig sein.

<sup>2)</sup> H V Regnault, Mem Acad Sciences **21**, 46 (1842) **26**, 567 (1862).

<sup>3)</sup> A W Witkowski, Phil Mag (3), **41**, 288 (1896).

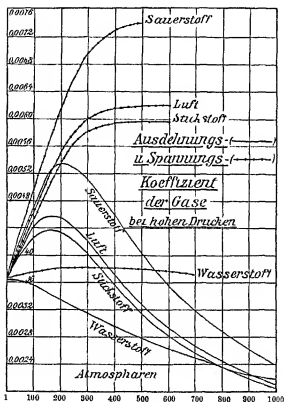
<sup>4)</sup> E H Amagat, Ann chim phys (6), **29**, 121 (1893).

<sup>5)</sup> Fig 86 ist F Auerbach, Physik in graphischen Darstellungen S 97 entnommen.

Drücken auf die Endtemperatur  $100^{\circ} \text{C}$  beziehen, stellen sie Isothermen dar

Man sieht, daß sämtliche genannten Gase von dem Werte  $\alpha_e$  gleich 0,00366 bei 1 Atm ausgehen, daß  $\alpha_e$  für Wasserstoff andauernd mit steigendem Druck sinkt, während die übrigen Gase erst bis zu einem

Fig 56



Maximum steigen, um dann zu fallen. Daß der Wert von  $\alpha_e$  von dem Temperaturintervall, für das er gilt, mit steigender Temperatur nur sehr wenig abhängt, zeigt die folgende Tabelle 33 nach den Daten Amagats, aus denen man Isobaren konstruieren könnte

Analog verhält sich Luft, bei  $\text{O}_2$  sinken die Zahlen ein wenig mit steigender Temperatur — Nähert man sich andererseits den Verflüssigungspunkten der schwer zu verflüssigenden Gase durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen, so rücken die Maxima nach A. W. Witkowski<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> A. W. Witkowski, Phil. Mag. (3), 41, 288 (1896)



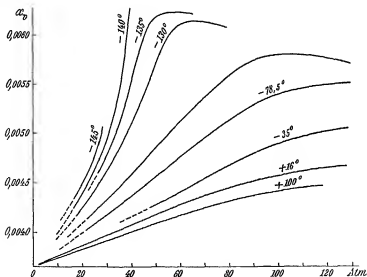
Tabelle 33

H.			N		
$p$	$\alpha_p$	$10^5$	$p$	$\alpha_p$	$10^5$
Atm	0—100° C	0—200° C	Atm	0—100° C	0—200° C
100	—	—	100	—	—
200	392	327	200	438	417
300	314	309	300	402	388
400	295	290	400	358	349
500	278	276	500	315	312
600	261	259	600	282	281
700	249	247	700	256	256
800	237	235	800	236	235
900	226	224	900	218	218
1000	218	—	1000	—	—

der Isothermen der Luft bis  $-145^\circ$  untersuchte, stark nach der Seite der kleinen Drücke (Fig 86 a)

Die Temperaturen in Fig 86 a bezeichnen von den beiden Temperaturen, zwischen denen die Ausdehnung der Luft gemessen wurde,

Fig 86 a



die variable, während die konstante andere Temperatur stets  $0^\circ \text{C}$  ist. Mit sinkender Temperatur rücken die Kurven von der Abszissenachse fort. Man sieht, daß für  $p = 0 \text{ Atm}$  die Kurven aller Temperaturen auf dasselbe  $\alpha_p$  von 0,00366 abzielen, daß also im idealen Gaszustand

keine Temperaturabhängigkeit von  $\sigma$ , vorhanden ist. Dagegen ist schon für  $p$ -Werte von 20 bis 40 Atm bei tiefen Temperaturen eine starke Temperaturabhängigkeit von  $\sigma$ , zu konstatieren. Würde man in Fig. 86a noch die Kurven für so tiefe Temperaturen  $- \Theta$  einzeichnen, daß in einem Teil des Temperaturintervalles 0 bis  $- \Theta$  die Gase flüssig sind, so müßten diese Kurven sich wieder der Abszissenachse nähern, da die Flüssigkeiten sich viel weniger stark als die Gase ausdehnen.

Was den Spannungskoeffizienten  $\sigma_p$  der schwer zu verflüssigenden Gase anlangt, so sieht man in Fig. 86 die Werte von  $\sigma_p$  zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ \text{ C}$ , d. h. den Quotienten  $\frac{1}{p_0} \frac{p_{100} - p_0}{100}$  in Abhängigkeit vom Anfangsdruck  $p_0$  von 1 bis 1000 Atm. Man sieht aus den gezeichneten Isothermen, daß  $\text{H}_2$  nur ein sehr abgeflachtes Maximum aufweist, die Werte von  $\sigma_p$  bleiben bei diesem Gase bis zu 700 Atm fast konstant, nehmen dann (in der Figur nicht mehr gezeichnet) bis 1800 Atm langsam und wenig ab und bleiben bis 2800 Atm wieder fast konstant. Die übrigen Gase erreichen Maxima (in der Figur ist nur ein Teil des Kurvenverlaufes wiedergegeben). Erhöht man wieder das Temperaturintervall, für welches  $\sigma_p$  gilt, so sieht man aus Tab. 34 nach den Daten Amagats, aus denen man wieder Isobaren konstruieren konnte, daß nur eine geringe Temperaturabhängigkeit vorhanden ist.

Tabelle 34

H			$\text{N}_2$		
$p_0$	$\sigma_p \cdot 10^4$		$p_0$	$\sigma_p \cdot 10^4$	
Atm	0–100° C	0–200° C	Atm	0–100° C	0–200° C
100	373	369	100	462	461
200	383	377	200	537	536
300	383	379	300	582	575
400	380	371	400	595	588
500	379	374	500	596	—
600	376	—	600	597	—
700	371	—			

Für  $\text{O}_2$  läßt sich wieder eine kleine Abnahme von  $\sigma_p$  mit steigender Temperatur konstatieren.

Von den leichter zu verflüssigenden Gasen ist die Kohlensäure insbesondere von Th. Andrews<sup>1)</sup>, auf dessen Arbeiten wir bald näher eingehen werden, und von E. H. Amagat (l. c.), sowie das Äthylen von letzterem untersucht worden. Der Kurvenverlauf ist hier

<sup>1)</sup> Th. Andrews, Phil. Mag. (7), 3, 63 (1876)

ein etwas komplizierterer als bei den schwer zu verflüssigenden Gasen. Doch wurde es sich auch bei diesen zeigen, wenn man mit der Beobachtungstemperatur genügend tief hinabginge.

Was die Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_v$  der  $\text{CO}_2$  zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ \text{C}$  vom Druck, also die Isotherme, anlangt, so seien die folgenden Zahlen Amagats angeführt.

Tabelle 35

$p$ Atm	$\text{CO}_2$ $\alpha_v \cdot 10^5$
1	871 (Regnault)
34,4	776 (Amagat)
75	6281 "
100	4187 "
200	1115 "
500	849 "
1000	206 "

Trägt man sich diese Daten in Fig 86 ein, so erhält man ein ganz links gelegenes außerordentlich steiles Maximum<sup>1)</sup>, also ein Verhalten, wie es aus Fig 86 und 86a nach den Erfahrungen an schwer zu verflüssigenden Gasen zu erwarten ist.

Den Temperatureinfluß auf  $\alpha_v$  der  $\text{CO}_2$  erkennt man aus Fig 87<sup>2)</sup>.

In Fig 87 sind als Abszissen die Temperaturintervalle, für welche  $\alpha_v$  gilt, dagegen als Ordinaten die  $\alpha_v$ -Werte selbst eingetragen. Man erhält also Isobaren. Man sieht, daß die Kurven Maxima aufweisen, die mit sinkendem Druck nach links rücken. Dies sieht man auch aus Tab 36.

Tabelle 36  
Kohlensäure (Amagat)

Atm	$\sigma_v \cdot 10^5$												
	0—10	0—20	0—30	0—40	0—50	0—60	0—70	0—80	0—90	0—100	0—137	0—198	0—258°
34,4	ca 1000	—	—	—	—	850	—	—	—	776	—	—	—
75	654	884	1487	7631	7764	7487	7142	6821	6524	6281	5490	4766	4290
100	544	655	877	1827	2867	3794	4074	4189	4178	4187	3983	3420	3128
200	416	422	483	529	597	682	781	898	1000	1115	1849	1691	1798
500	253	267	271	278	292	305	316	327	337	349	387	449	—
1000	175	181	183	185	189	190	194	198	202	206	226	—	—

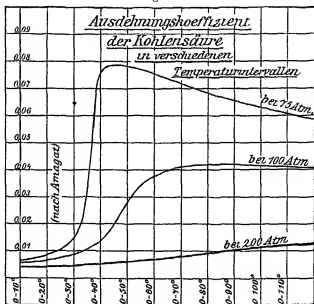
<sup>1)</sup> In dem Temperaturintervall 0 bis  $31^\circ$  ist bei den Drücken von 75 Atm ab die Kohlensäure flüssig.

<sup>2)</sup> Fig 87 ist F. Auerbach, Physik in graph. Darstell. S. 97 entnommen.

Wie man aus Fig 87 erkennt, rücken die Kurven mit fallendem Druck von der Abszissenachse ab. Da aber nach Tab 35 bei konstantem Temperaturintervall  $\sigma$ , in Abhängigkeit vom Druck ein Maximum aufweist, müssen bei kleinen Drücken die Kurven sich wieder der Abszissenachse nähern.

Was den Spannungskoeffizienten  $\sigma_p$  der  $\text{CO}_2$  anlangt, so zeigt auch die Kurve für  $\sigma_p$  von  $0^\circ$  bis  $100^\circ \text{ C}$  in Abhängigkeit vom

Fig 87



Anfangsdruck  $p_0$ , entsprechend den Isothermen von Fig 86, ein steiles Maximum, da  $\sigma_p$  für  $0^\circ$  bis  $100^\circ \text{ C}$  bei 1 Atm 0,008688 beträgt und das Maximum bei 155 Atm zu etwa dem zehnfachen Wert ansteigt. Der Einfluß der Temperatur auf den Spannungskoeffizienten  $\sigma_p$  ist dagegen auch bei  $\text{CO}_2$  nur ein sehr geringer, indem  $\sigma_p$  mit steigender Temperatur nur wenig abnimmt. Dies zeigen folgende Zahlen Andrews, die sich auf die Isobaren  $p_0 = 33,53 \text{ Atm}$  beziehen.

Tabelle 37.

Temperaturintervall	$\sigma_p \cdot 10^3$
0—6,5° C	794
0—61° "	697
0—100° "	674

Auch bei den Isobaren der  $\text{CO}_2$  bei höheren Drucken, bei denen  $\text{CO}_2$  in einem Teil des untersuchten Temperaturintervalles flüssig ist, wurde sich, wie man aus theoretischen Gründen (s w u) erwarten kann, nur eine geringe Temperaturabhängigkeit von  $\sigma_p$  ergeben

### c) Kinetische Ableitung der van der Waalschen Zustandsgleichung für komprimierte Gase<sup>1)</sup>

Nachdem wir nun die experimentell festgestellten Abweichungen der komprimierten Gase vom Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz kennen gelernt haben, gilt es nun, eine erweiterte Zustandsgleichung aufzustellen, die auch die Abweichungen umfaßt. Die Aufstellung einer solchen Zustandsgleichung ist nach mehreren Vorläufern J D van der Waals<sup>2)</sup> gelungen, der sich von kinetischen Gesichtspunkten leiten ließ. Benutzen wir kinetische Gesichtspunkte, so gewinnen wir für das große Tatsachenmaterial sofort eine klare und anschauliche Übersicht und laufen nicht mehr Gefahr, uns in dem Chaos des angehauchten empirischen Beobachtungsmaterials zu verlieren. Wenn nun auch die von van der Waals aufgestellte Zustandsgleichung das Tatsachenmaterial nicht völlig exakt wiedergibt, sondern im Gegenteil oft beträchtliche Abweichungen gegen die Beobachtungen aufweist, so bleibt die Aufstellung der Zustandsgleichung doch eine Großtat auf physikalisch-chemischem Gebiet, da sie 1. das Verhalten der komprimierten Gase in allen Fällen wenigstens in großen Zügen überblicken läßt und 2., wie wir sehen werden, auch das qualitative Verhalten der Flüssigkeiten beherrscht, also ein außerordentlich großes Erscheinungsgebiet einheitlich umspannt.

Vom kinetischen Standpunkt lassen sich Abweichungen der Gase im komprimierten Zustand von der allgemeinen idealen Gasgleichung voraussehen. Es wird nämlich im komprimierten Zustand 1. das von den Molekülen tatsächlich völlig ausgefüllte Volumen schon einen ei-

<sup>1)</sup> Die hauptsächlichste Literatur zur van der Waalschen Theorie vom thermodynamischen Standpunkt ist J D van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, 2 Teile, 2 Aufl., Leipzig, J A Barth 1899 u 1900, J P Kuenen, Die Zustandsgleichung und die Kontinuitätstheorie (Sammlung Die Wissenschaft, Heft 20), Braunschweig, F Vieweg u Sohn 1907, H Kamerlingh Onnes u W H Keesom, Die Zustandsgleichung, Enzyklopädie d mathematischen Wissenschaften, Bd V, 1, Heft 5, Leipzig u Berlin, B G Teubner 1912, vom kinetischen Standpunkt L Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, 2 Teil, S 1—62, Leipzig, J A Barth 1898, wo die van der Waalsche Theorie sehr klar und leicht verständlich auseinandergesetzt ist, sowie G Jaeger, Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie (Sammlung Die Wissenschaft, Heft 12), Braunschweig, F Vieweg u Sohn 1912.

<sup>2)</sup> J D van der Waals, Dissertation, Leiden 1873, Nobelrede, Leipzig, Akad Verlagsges., 1911.

hebblichen Bruchteil des gesamten, dem Gase zur Verfügung stehenden Raumes, der aus dem von den Molekülen wirklich erfüllten Raum und dem Spielraum zu ihrer Bewegung besteht, betragen. Es wird dabei dieser Umstand bei den kinetischen Betrachtungen nicht mehr ausgeschaltet, sondern genau in Rechnung zu setzen sein<sup>2</sup> und sich auch der Einfluß von anziehenden Kräften (Kohäsionskräften), die zwischen den Gasmolekülen herrschen müssen, bei komprimierten Gasen infolge kleinerer durchschnittlicher Entfernung der Gasmoleküle nicht mehr übersehen lassen. Daß anziehende Kräfte zwischen den Gasmolekülen vorhanden sein müssen, geht aus der einfachen Tatsache hervor, daß sich samthoch Gase (s w u) verflüssigen lassen. In dem flüssigen Zustand ist nun genau wie im gasförmigen Zustand eine Wärmebewegung der Moleküle vorhanden. Wenn die Moleküle nun trotzdem nicht auseinanderfahren und nicht jeden beliebigen ihnen dargebotenen Raum völlig erfüllen, sondern ein bestimmtes Volumen bewahren, müssen anziehende Kräfte zwischen ihren Molekülen tätig sein und ebensolche zwischen den Molekülen der sich verflüssigenden Gase wirken. — Wir betrachten nun die beiden erwähnten Umstände etwas genauer vom kinetischen Standpunkt, folgen jedoch hierbei nicht den Betrachtungen von van der Waals, sondern denen von L. Boltzmann<sup>1)</sup>, die sich durch große Klarheit und Einfachheit bei aller Exaktheit auszeichnen.

Wir haben auf S 76 und 223 die grundlegende kinetische Formel für den von einem Gase ausgeübten Druck abgeleitet, wobei wir uns die Gasmoleküle als harte, vollkommen elastische, sehr kleine Kugeln vorstellten, deren Volumen ebenso wie etwa vorhandene Anziehungskräfte wir uns bei den zitierten Betrachtungen als völlig zu vernachlässigen dachten. Wir halten vorläufig noch an dieser Vorstellung von vollkommen elastischen, harten Kugeln, die nun beim Zusammenstoß abstoßende Kräfte äußern<sup>2)</sup>, fest. Wir denken uns die Zeit, während der ein Molekül eines im stationären Zustand befindlichen Gases mit einem anderen zusammenstößt, als außerordentlich klein gegenüber der Zeit, welche es durchschnittlich in freier Bewegung ohne Zusammenstoß zubringt. Wir müssen uns dann, was dasselbe bedeutet, während eines gegebenen Momentes in dem im stationären Zustand befindlichen Gase nur eine gegenüber der Gesamtzahl der vorhandenen Gasmoleküle sehr kleine Zahl von Molekülen als eben zusammenstoßend denken. Von anziehenden Kräften sehen wir vorerst bei der jetzt folgenden Betrachtung der Volumkorrektur noch ab.

Wir denken uns nun 1 Mol eines Gases, das aus  $N$  einzelnen

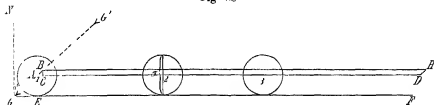
<sup>1)</sup> L. Boltzmann, Vorlesungen über Gas-theorie, Teil II, S 6–16.

<sup>2)</sup> Schon bei sehr kleinen Deformationen der Kugeln sollen die abstoßenden Kräfte kolossal groß werden.

Molekülen besteht, im stationären Zustand (Druck  $p$ , Temperatur  $T$ ) in einem Gefäß von dem Volumen  $v$  eingeschlossen. Wir betrachten einen ebenen Teil  $f$  der Fläche  $EF$  des umschließenden Gefäßes (Fig 88).

Wir können, wie früher, den Druck des Gases auf  $f$  berechnen, wenn wir die von der Wand  $f$  pro Zeiteinheit bewirkte Änderung der Bewegungsgröße der Moleküle ermitteln können. Wir betrachten nun zunächst eine ganz bestimmte Sorte von Molekülen, die auf die Fläche  $f$  stoßen, nämlich diejenigen Moleküle, die eine Geschwindigkeit zwischen  $c$  und  $c + dc$  besitzen, deren Richtung durch die beiden Winkelintervalle  $\vartheta$  bis  $\vartheta + d\vartheta$  und  $\varphi$  bis  $\varphi + d\varphi$  gegeben ist. Hierbei ist der Winkel  $\vartheta$

Fig 88



(Fig 88) derjenige, den die Geschwindigkeit  $c$  mit der Normalen  $N$  auf  $EF$  einschließt und  $\varphi$  der Winkel, welchen die durch  $N$  und die Geschwindigkeitsrichtung ( $G'G'$  gehende auf  $EF$  normale Ebene mit dem Nullmeridian einschließt<sup>1)</sup>. Es muß nun zunächst die Frage beantwortet werden, wie viele Moleküle der hervorgehobenen Art während einer sehr kleinen Zeit  $dt$  auf die ebene Fläche  $f$  stoßen.

Zur Beantwortung dieser Frage zeichnen wir uns eine Reihe Kugeln vom Moleküldurchmesser  $\sigma$ , die die Fläche  $EF$  tangieren. Die äußerste Kugel tangiert links bei  $E$ , rechts bei  $F$ . Die Mittelpunkte aller  $EF$  tangierenden Kugeln liegen in einer zu  $EF$  parallelen Ebene  $AD$  von der Fläche  $f$ . Wir ziehen nun durch jeden Punkt der umgrenzenden Linie dieser zweiten Ebene  $f$  eine verschwindend kleine Strecke  $AB$ , die gleich gerichtet und gleich groß wie die Strecke  $c dt$  ist, welche die hervorgehobenen Moleküle in der Zeit  $dt$  zurücklegen. Wir umgrenzen dann einen schiefen Zylinder  $ABDH$  von der Grundfläche  $f$  und der verschwindend kleinen Höhe  $BC = h = c dt \cos \vartheta$ , der ein Volumen  $f c dt \cos \vartheta$  besitzt<sup>2)</sup>. Es ist nun klar, daß von den in dem ganzen Gasmol befindlichen Molekülen der hervorgehobenen Art nur diejenigen während der Zeit  $dt$  auf  $EF$  treffen werden, deren Mittel-

<sup>1)</sup> Siehe Fig 45

<sup>2)</sup> In Fig 88 muß man sich  $h$  gegen  $\sigma$  noch viel kleiner denken, dagegen die Dimension  $AD$  sowohl gegen  $\sigma$  als umsomehr gegen  $h$  außerordentlich groß

punkte zu Anfang des Zeiteilchens  $dt$  in dem schiefen Zylinder  $ABDH$  lagen. Gelingt es uns, ihre Zahl  $dz$  zu finden, so wissen wir auch die von ihnen während der Zeit  $dt$  auf die Fläche  $f$  ausgeübte Kraft. Zu diesem Zwecke ermittelt Boltzmann die Wahrscheinlichkeit, daß der Mittelpunkt eines bestimmten beliebig herausgegriffenen Moleküls bei einer gegebenen Lage der übrigen Moleküle, d. h. also für einen bestimmten Zeitmoment, innerhalb des schiefen Zylinders  $ABDH$  liegt. Der Mittelpunkt des herausgegriffenen Moleküls kann sich dem Mittelpunkt eines der übrigen  $N-1$ -Moleküle des Gasmoles nur auf die Strecke  $\sigma$  nähern, da wir uns die Moleküle so gut wie inkompressibel vorstellen. Wir denken uns daher um jedes Molekül eine Kugel mit dem Moleküldurchmesser  $\sigma$  als Radius konstruiert, welche wir schon früher als Wirkungssphäre<sup>1)</sup> oder Deckungssphäre bezeichneten. Die Deckungssphäre ist gleich dem achtfachen Volumen des kugelförmigen Moleküls. Da die Anzahl derjenigen unter den  $N$ -Molekülen, welche in einem gegebenen Moment zusammenstoßen, gegenüber der Gesamtzahl der Moleküle zu vernachlässigen ist, denken wir uns die Deckungssphären der verschiedenen Moleküle als sich nicht überschneidend. Das gesamte Volumen der Deckungssphären der  $N-1$ -Moleküle ist dann gleich  $\frac{4\pi(N-1)\sigma^3}{3}$ , wofür wir auch bei der Größe von  $N$  schreiben können  $\frac{4\pi N\sigma^3}{3}$ . Es bleibt also für den Mittelpunkt des herausgegriffenen

Moleküls noch der Raum  $v - \frac{4\pi N\sigma^3}{3}$  als möglicher Ort übrig, wo  $v$  das gesamte Gasvolumen ist. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Mittelpunkt des herausgegriffenen Moleküls in dem Zylinder  $ABDH$  liegt, ist nun gleich dem Quotienten aus dem in ihm von Deckungssphären freien Raume zu dem im ganzen Gasvolumen frei verfügbaren Raume, den wir eben berechneten. Welcher Teil des Deckungssphärenvolumens  $\frac{4\pi N\sigma^3}{3}$  der übrigen  $N-1$ -Moleküle entfällt nun auf den Zylinder  $ABDH$ ?<sup>2)</sup> Würde der Zylinder ganz im Innern des Gefäßes sich befinden, so würde bei der gleichmäßigen Verteilung der Deckungssphären durch das ganze Gasvolumen sich der auf den Zylinder entfallende Teil von  $\frac{4\pi N\sigma^3}{3}$  zu  $\frac{4\pi N\sigma^3}{3}$  verhalten, wie das Zylindervolumen zu dem Gesamtvolumen des Gases. Es würde sich also die Proportion ergeben

<sup>1)</sup> Nur innerhalb der Kugel mit dem Radius  $\sigma$  äußern sich, wie wir uns vorstellen können, abstoßende Molekularkräfte.



$$\tau \frac{4\pi N\sigma^3}{3} = fcdt \cos \vartheta$$

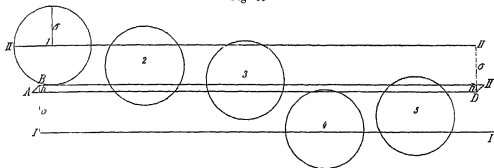
oder

$$x = \frac{4\pi N\sigma^3}{3v} fcdt \cos \vartheta$$

In Fig 89 sind nun die Verhältnisse in dem mehrfach erwähnten Zylinder etwas näher auseinandergesetzt

In Fig 89 ist zu beiden Seiten von der Grundfläche  $AD$  in der Entfernung  $\sigma$  je eine Ebene  $II$  bzw  $IIII$  gezeichnet Neben der

Fig 89



Große  $\sigma$  ist die Höhe des Zylinders  $\sigma dt \cos \vartheta$  als eine außerordentlich kleine Größe zu vernachlässigen Wegen dieser geringen Hohendimension des Zylinders im Verhältnis zu seiner Breite können wir sowohl die Moleküle, deren Mittelpunkte in dem Zylinder liegen, als diejenigen, die von der Mantelfläche aus oder von oben oder unten ihre Deckungssphären in den Zylinder hineinragen lassen<sup>1)</sup>, neben den Molekülen vernachlässigen, welche, ober- oder unterhalb des Zylinders gelegen, ihre Deckungssphären durch ihn hindurchgehen lassen Alle diese Moleküle müssen ihre Mittelpunkte zwischen den Ebenen  $II$  und  $II'$  haben<sup>2)</sup> Sie liegen gleichmäßig verteilt zu beiden Seiten des Zylinders

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn der Zylinder, wie in Fig 88, in der Entfernung  $\frac{\sigma}{2}$  von der Gefäßwand sich befindet Es gibt dann keine Moleküle, deren Mittelpunkte auf der anderen Seite des Zylinders sich befinden, da die die Wand eben berührenden, ihr also möglichst nahekommenden Moleküle ihre Mittelpunkte in der Grund-

<sup>1)</sup> In Fig 89 ist  $\tau$  B das Molekül 4 eines von der zu vernachlässigenden Seite

<sup>2)</sup> In Fig 89 ist wieder  $h$  sehr klein gegen  $\sigma$  zu denken und  $\sigma$  wieder außerordentlich klein gegen die Dimension  $AD$ , so daß eine sehr große Zahl von Molekülen den Zylinder überschneidet Die Moleküle in Fig 89 müssen in der Richtung  $AD$  weit voneinander abstehen

fläche  $AD$  haben. Es fällt demnach die halbe Anzahl der Moleküle, die in Fig 89 aus dem Zylinder Teile mit ihren Deckungssphären herausgeschnitten, fort. Der von Deckungssphären eingenommene Teil des Zylinders hat also in diesem Falle nur das halbe Volumen wie früher, beträgt also

$$\frac{v}{2} = \frac{2\pi N\sigma^3}{3} \int_0^c dt \cos \vartheta$$

Für den Mittelpunkt des herausgegriffenen Moleküls ist demnach in dem Zylinder der Raum

$$\int_0^c dt \cos \vartheta \left(1 - \frac{2\pi N\sigma^3}{3v}\right)$$

zur Verfügung. Die auf S 368 gesuchte Wahrscheinlichkeit  $W$  dafür, daß der Mittelpunkt des bestimmten, aber beliebig herausgegriffenen Moleküls sich in dem Zylinder (Fig 88) befindet, d. h. der Quotient aus dem im Zylinder frei verfügbaren Raum zu dem im ganzen Volumen  $v$  verfügbaren ist demnach

$$W = \frac{\int_0^c dt \cos \vartheta \left(1 - \frac{2\pi N\sigma^3}{3v}\right)}{v \left(1 - \frac{4\pi N\sigma^3}{3v}\right)}$$

Solange nun die im Zähler und Nenner abgezogenen Größen klein gegen 1 sind, d. h. bei nicht allzu starker Kompression der Gase, können wir nach den Regeln der Rechnung mit kleinen Größen schreiben

$$W = \frac{\int_0^c dt \cos \vartheta}{v - b}, \quad (208)$$

wenn wir setzen

$$b = \frac{2\pi N\sigma^3}{3}, \quad (209)$$

wo  $b$  das Vierfache des Gesamtvolumens aller  $N$ -Moleküle des Gasmoles ist.

Die gesamte Anzahl der Moleküle, deren Mittelpunkte in dem Zylinder (von Fig 89) liegen, ergibt sich aus Gl (208) durch Multiplikation mit der Gesamtzahl  $N$  der vorhandenen Gas-moleküle zu

$$n_1 = \frac{N \int_0^c \cos \vartheta dt}{v - b}$$

Die Zahl der Moleküle unter diesen  $n_1$ , die eine Geschwindigkeit zwischen  $c$  und  $c + dc$  haben, ergibt sich nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz (Gl 117) zu

$$n_2 = n_1 \cdot \frac{4}{\pi \sigma^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\sigma^2}} dc = n_1 \varphi(c) dc,$$

wo der Faktor  $\varphi(c)dc$  die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein Molekül eine Geschwindigkeit zwischen  $c$  und  $c + dc$  besitzt, also gleich dem Quotienten aus der Zahl  $n_2$  der diese Bedingung erfüllenden Moleküle durch die Gesamtzahl  $n_1$  der Moleküle ist. Die Zahl  $n_3$  der Moleküle, deren Geschwindigkeit außerdem die durch die Intervalle  $\vartheta$  bis  $\vartheta + d\vartheta$  bzw.  $\varphi$  bis  $\varphi + d\varphi$  angegebene Orientierung besitzt, ergibt sich leicht, wenn wir bedenken, daß alle Richtungen gleich berechtigt sind. Es gilt dann nach Fig. 45 die Proportion

$$\sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \cdot 4\pi = n_1 \cdot n_2$$

oder

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{n_2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}{4\pi} = \frac{n_1 \varphi(c) dc}{4\pi} \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \\ &= \frac{Nf}{4\pi(r-b)} c \varphi(c) dc \cos \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, dt \end{aligned} \quad (210)$$

Diese Zahl  $n_3$  ist gleich der Zahl  $dz$  der Moleküle, nach der wir S. 367 fragten, die zu Beginn des Zeitmomentes  $dt$  in dem Zylinder von Fig. 88 liegen und die dort erwähnte ganz bestimmt große und bestimmt orientierte Geschwindigkeit besitzen. Diese Anzahl  $dz$  der Moleküle der hervorgehobenen Art stoßen während der Zeit  $dt$  auf die Fläche  $f$  der Gefäßwandung.

Im stationären Zustand stoßen während der beliebig lang genommenen Zeit  $t_2 - t_1$  insgesamt  $(t_2 - t_1) \frac{dN}{dt}$  Moleküle der hervorgehobenen Art auf die Fläche  $f$ . Da beim Aufstoßen auf die Wand nur die senkrechte Geschwindigkeitskomponente  $c \cos \vartheta$  in eine entgegengesetzt gerichtete, gleich große geändert wird, so beträgt die Änderung der Bewegungsgröße in dieser Zeit

$$2mc \cos \vartheta (t_2 - t_1) \frac{dN}{dt} \quad (211)$$

Den Druck, den das Gas pro Flächeneinheit auf die Gefäßwandung ausübt, erhalten wir, wenn wir in diese Gl. (211) den Wert von  $dz (= n_3)$  aus Gl. (210) einsetzen und bezüglich  $\varphi$  zwischen 0 und  $2\pi$ , bezüglich  $\vartheta$  zwischen 0 und  $\frac{\pi}{2}$ , bezüglich  $c$  zwischen 0 und  $\infty$  integrieren und den ganzen Ausdruck durch  $f(t_2 - t_1)$  dividieren. Wir erhalten so

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{f(t_2 - t_1)} 2m(t_2 - t_1) \frac{Nf}{4\pi(r-b)} \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} c^2 \varphi(c) dc \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \\ &= \frac{Nm}{(r-b)} \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} c^2 \varphi(c) dc \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \end{aligned}$$

Da nun  $\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta$  den Wert  $\frac{1}{3}$  hat<sup>1)</sup>, so gilt weiter

$$p = \frac{Nm}{3(v-b)} \int_0^{\infty} c^2 \varphi(c) dc$$

Die Integralgröße ist nun nichts anderes als das mittlere Geschwindigkeitsquadrat von Gl (124)

$$\overline{c^2} = \frac{\int_0^{\infty} c^2 dN_c}{N},$$

da ja  $\varphi(c)dc = \frac{dN_c}{N}$  ist. Wir bekommen also schließlich die wegen des Volumens der Gasmoleküle (für den Fall, daß  $b$  gegen  $v$  noch immer als klein zu betrachten ist) korrigierte Druckformel

$$p = \frac{Nm\overline{c^2}}{3(v-b)}, \quad (212)$$

die sich von der ohne Rücksicht auf das Eigenvolumen der Moleküle abgeleiteten Gl (123) nur dadurch unterscheidet, daß in ihr statt  $v$  der Ausdruck  $v - b$  steht, wo  $b$  das Vierfache des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raumes ist.

Wir wollen nunmehr auch die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen nach dem Vorgange von van der Waals in Betracht ziehen. Van der Waals nimmt, wie bereits erwähnt, außer den beim Zusammenstoß während einer sehr kurzen Zeit tätigen elastischen Abstoßungskräften noch anziehende Kräfte an, welche in der Richtung der Verbindungslinie beider Moleküle wirken und deren Stärke außer von der Molekularart nur noch von der Entfernung der beiden Molekülzentren abhängt (Zentralkräfte). Welcher Natur diese anziehenden Molekülkräfte sind<sup>2)</sup> und welches ihr genaues Wirkungsgesetz ist, können wir vorläufig dahingestellt sein lassen. Wir brauchen uns bloß allgemein vorzustellen, daß zwei Moleküle eine anziehende Kraft aufeinander ausüben, die in jeder Entfernung der Moleküle voneinander vorhanden ist und irgend einer Potenz ihrer Entfernung umgekehrt proportional geht. Natürlich wird in großen Entfernungen die Anziehungskraft der Moleküle einen unmerklichen Betrag annehmen

<sup>1)</sup> Es ist zu bedenken, daß  $\sin \vartheta d\vartheta = -d(\cos \vartheta)$  ist.

<sup>2)</sup> Daß sie nicht einfach die Gravitationskräfte sind, zeigt die Ueberlegung S. 72 und die später gegebenen Berechnungen über die Größe der Molekülkräfte.

van der Waals nimmt speziell an, worauf besonders zu achten ist, daß die Anziehungskräfte zwischen zwei Molekülen zwar in solchen Entfernungen, welche schon einer unmittelbaren Beobachtung zugänglich sind (z. B.  $10^{-8}$  cm), unmerklich kleine Beträge innehaben, daß sie aber mit wachsender Entfernung zweier zueinander sich berührender Moleküle doch noch so langsam abnehmen, daß sie selbst in Entfernungen, die groß gegenüber der mittleren Entfernung zweier Moleküle in komprimierten Gasen sind, als konstant anzusehen sind. Die Anziehungskraft eines Moleküls erstreckt sich daher nach der van der Waalsschen Annahme nicht allein auf die unmittelbar benachbarten Moleküle, sondern auch noch auf solche Moleküle, die sich in einer Entfernung, die ein Vielfaches des mittleren Abstandes zweier Moleküle ist, befinden. — Was das Verhältnis der anziehenden Kräfte zu den abstoßenden anlangt, so können wir uns vorläufig denken, daß im Moment des Zusammenstoßes zweier Moleküle zwar beträchtliche Anziehungskräfte zwischen ihnen wirken, daß aber schon bei sehr kleinen Deformationen der Moleküle die Abstoßungskräfte weit überwiegen. Wenn wir nicht streng an der Vorstellung der Moleküle als elastische Kugeln festhalten, können wir uns auch denken, daß analog, wie sich zwei Moleküle in allen Entfernungen anziehen, sie sich auch in allen Entfernungen abstoßen, wobei die abstoßenden Kräfte ebenfalls als Zentralkräfte gedacht werden können. Jedoch müssen wir dann annehmen, daß die abstoßenden Kräfte einer viel höheren Potenz der Moleküldistanz umgekehrt proportional gehen, als die anziehenden Kräfte, d. h. daß die abstoßenden Kräfte also mit wachsender Entfernung viel rascher abnehmen als die anziehenden, also in Entfernungen der Molekülmittelpunkte größer als  $\sigma$  unmerklich werden. Umgekehrt wachsen dann die abstoßenden Kräfte mit abnehmender Entfernung viel rascher als die anziehenden Kräfte. In jeder beliebigen Entfernung ist die resultierende Kraft gleich der Differenz der anziehenden und abstoßenden Kraft, in Entfernungen größer als  $\sigma$  überwiegt die anziehende, in Entfernungen kleiner als  $\sigma$  die abstoßende. —

Die zwischen zwei isolierten Molekülen herrschenden Verhältnisse erläutern die Fig. 90 und 91, in denen beispielsweise angenommen ist, daß bei einer Entfernung  $\sigma$  beider Moleküle anziehende und abstoßende Kraft gleich sind, und daß die abstoßende Kraft  $f_1$  umgekehrt proportional der fünften Potenz der Moleküldistanz  $r$ , dagegen die anziehende  $f_2$  umgekehrt proportional der fünften Wurzel aus  $r$  geht, also die Gleichungen gelten

$$f_1 = \frac{c}{r^5} \text{ und } f_2 = \frac{c}{\sqrt[5]{r}}$$

In Fig 90 sind als Abszissen die Moleküldistanzen in Vielfachen von  $\sigma$ , als Ordinaten die abstoßenden (ausgezogen) bzw anziehenden Kräfte (strichiert) eingetragen wobei für  $\sigma$  die Kräfte  $f_1 = f_2 = 1$  angenommen sind Will man noch einen steileren Anstieg der abstoßenden Kräfte bzw ein langsames Abfallen der anziehenden, so hat man noch höhere Potenzen bzw höhere Wurzeln von  $r$  zu wählen In Fig 91 ist für die

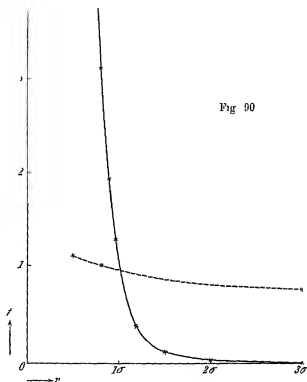


Fig 90

verschiedenen Moleküldistanzen die aus abstoßenden und anziehenden Kräften resultierende Kraft eingetragen<sup>1)</sup>, die bei  $r$  kleiner als  $\sigma$  abstoßend, bei  $r$  größer als  $\sigma$  anziehend ist Bei  $r = \sigma$  ist die resultierende Kraft in unserem Beispiel 0, zwischen  $r = 1\sigma$  und  $r = 3\sigma$  hat sie ein Maximum

Für unsere jetzigen Betrachtungen genügt es, wie wir aus dem Vorstehenden ersehen, im großen und ganzen noch die Moleküle als vollkommen elastische Kugeln zu betrachten die aufeinander Anziehungskräfte ausüben, aber bei sehr geringen Entfernungen (Zusammenstoß) sich abstoßen

<sup>1)</sup> Resultiert eine abstoßende Kraft, so ist sie nach oben eingetragen, resultiert dagegen eine anziehende Kraft, so ist sie nach unten verzeichnet

Die Folge, welche die van der Waalschen Kohäsions- (Anziehungs-) Kräfte für unsere Betrachtungen haben, können wir uns an Hand von Fig 92 leicht klar machen

In Fig 92 stellt  $AB$  ein Stück der das Gas begrenzenden Gefäßwand vor. In dem Zentrum der Kugel bei 1 befindet sich ein Gasmolekül, das wegen seiner Kleinheit nicht eingezeichnet ist. Die um 1 gezogene Kugel habe einen so großen Radius, daß sämtliche Moleküle, welche auf das bei 1 befindliche noch merkliche Anziehungskräfte ausüben können, in sie zu liegen kommen. Wir stellen uns also diese Kugel von einer großen Zahl gleichmäßig verteilter Moleküle erfüllt vor. Da alle auf 1 merklich wirkenden Gasmoleküle symmetrisch um 1 verteilt sind, heben sich ihre Anziehungskräfte auf 1 völlig auf und das Molekül 1 bewegt sich im Innern des Gases so, als ob gar keine Anziehungskräfte auf dasselbe wirkten. Alle unsere früheren Betrachtungen über

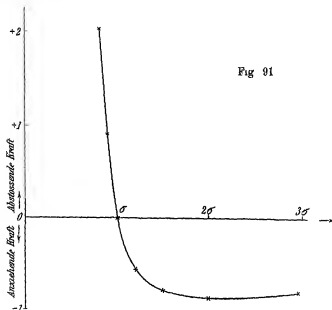


Fig 91

die Bewegung der Gasmoleküle, bei denen wir von anziehenden Kräften der Moleküle absahen, bestehen für das Gasinnere zu Recht. Die Bewegung des Moleküls wird allein durch die kinetische Energie, die ihm infolge der Gastemperatur zukommt, sowie durch die erst beim Zusammenstoß merklich auftretenden elastischen Kräfte bestimmt.

Anders liegen die Verhältnisse für solche Gasmoleküle, wie bei 2 und 3 (Fig 92), die sich sehr nahe der begrenzenden Gefäßwand befinden. Ziehen wir um das Molekül bei 2 die Kugel, die alle 2 noch

merklich anziehenden Moleküle in sich schließt, so liegen zwar in der Zone ( $DEF$ ) die Moleküle noch symmetrisch um 2, die in dem Kugelsegment unterhalb ( $D$ ) befindlichen Moleküle werden aber in ihrer Wirkung nicht von dem oberhalb  $EF$  befindlichen Kugelsegment kompensiert, da dasselbe außerhalb des Gases fällt und nicht von Gas-molekülen erfüllt ist<sup>1)</sup> Es bleibt somit eine von dem Segment unter  $CD$  herührende, das Molekül 2 in das Gasinnere ziehende Kraft übrig. Bei dem Molekül 3 bleibt sogar, wie aus Fig. 92 ersichtlich, die anziehende Kraft allein in der unteren Kugelhälfte gelegenen Moleküle zur Wirksamkeit übrig. — Nach diesen Überlegungen sieht man leicht, daß eine nach innen ziehende Kraft für ein Molekül aufzu treten wird, wenn es sich in einer der Gefäßwandung anhegenden Zone von der Dicke des Radius einer der in Fig. 92 gezeichneten Kugeln befindet. Diese Dickendimension ist aber im Verhältnis zu den unserer gewöhnlichen Beobachtung zugänglichen Dimensionen außerordentlich klein.

Wir können uns nun die Gasdruckverhältnisse folgendermaßen vorstellen. Wenn die im Innern des Gases ohne Beeinflussung durch die Anziehungskräfte sich frei bewegenden Gas-moleküle an die äußerst dünne, der Wand unmittelbar anhegende Gienzschicht kommen, in welcher die

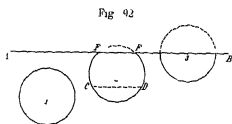


Fig. 92

nach innen gerichtete Anziehungskraft merkbar wird, so werden sie durch diese nach innen in der Stärke  $p$ , pro Quadratcentimeter resultierende Anziehungskraft sowie durch den gleich gerichteten Gegen-  
druck  $p$  der Gefäßwandung zur Umkehr gezwungen. Die Ver-

hältnisse liegen also so, daß dem Expansionsbestreben  $p_w$ , welches dem Gas infolge seiner Wärmebewegung innewohnt und das wir in Gl. (212) berechnet haben, das Gleichgewicht gehalten wird durch die nach innen resultierende Anziehungskraft  $p$ , und durch den noch von der Gefäßwandung ausgeübten Druck  $p$ . Es besteht somit die Gleichung

$$p_w = p + p$$

Wir können auch sagen, daß das, was der Anziehungskraft  $p$ , noch an Größe fehlt, um die in Wärmebewegung befindlichen Gas-moleküle zur Umkehr zu bringen, von dem Gegendruck  $p$  der Wandung besorgt wird. Von dem Expansionsbestreben der Gase  $p_w$  macht sich dabei nur der Betrag  $p = p_w - p$ , nach außen bemerkbar, so daß  $p$  den äußeren Gasdruck darstellt

<sup>1)</sup> Die anziehenden Kräfte, welche die Moleküle der Wand auf die Gas-moleküle ausüben, können wir hier gleich Null setzen.

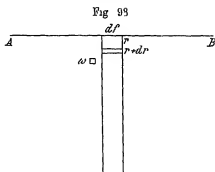


Wir wollen nun im folgenden die Anziehungskraft  $p$ , berechnen, die sich wie ein nach innen gerichteter Druck äußert

In Fig 93 sei  $AB$  wieder ein Teil der das Gas begrenzenden Gefäßwand

Ueber einem Flächenelement  $df$  derselben errichten wir einen geraden Zylinder, dessen Querschnitte in der Entfernung  $r$  und  $r + dr$  wir zeichnen. Diese Querschnitte begrenzen einen sehr kleinen Zylinder von dem Volumen  $d\tau$ , in dem sich die Gasmasse  $\rho d\tau$  befindet, wenn  $\rho$  die Gasdichte ist. Wenn wir noch  $m$  die Masse eines Gasmoleküles nennen, so ist die Anzahl der Moleküle in dem Zylinder  $\rho \frac{d\tau}{m}$ . Da

die Dimension  $d\tau$  sehr klein gegen die Dicke der Anziehungszone sein soll, so befinden sich alle Moleküle des kleinen Zylinders unter merklich gleichen Bedingungen. Wir fassen nun ein Volumelement  $\omega$  in der Nähe des kleinen Zylinders ins Auge. Alle Moleküle dieses Volumelementes werden eine gleich große und gleich gerichtete Kraft auf ein herausgegriffenes Molekül des kleinen Zylinders ausüben. Die gesamte anziehende Kraft des Volumelementes  $\omega$  und somit auch ihre Komponente senkrecht zu  $df$  wird



proportional der Anzahl der Moleküle in  $\omega$  bzw. der Gasdichte  $\rho$  sein. Hierbei hängt der Proportionalitätsfaktor nach van der Waals außer von der Molekülsorte nur von der Größe von  $\omega$  und seiner relativen Lage zu dem kleinen Zylinder ab, nicht aber von der Temperatur, der Geschwindigkeit der Molekülbewegung. Da das willkürlich herausgegriffene Volumelement  $\omega$  nichts von dem anderen in der Nähe des kleinen Zylinders gelegen voraus hat, gelten dieselben Betrachtungen auch für diese. Die Summe der zu  $df$  normalen Komponenten der Anziehungskräfte aller Volumelemente auf das herausgegriffene Molekül des kleinen Zylinders muß demnach ebenfalls der Gasdichte  $\rho$  proportional sein, also die Form  $C\rho$  haben, wo der Proportionalitätsfaktor  $C$  außer von der Gasart nur noch von der Entfernung des kleinen Zylinders (bzw. des in ihm befindlichen herausgegriffenen Moleküls) von der Begrenzungsfläche  $AB$  (Fig 93) abhängt. Die gesamte, auf alle  $\rho \frac{d\tau}{m}$  in dem kleinen Zylinder befindlichen Moleküle senkrecht nach innen ausgeübte Anziehungskraft ist demnach

$$\frac{C\rho^2 df d\iota}{m}$$

Da  $C$  nur noch eine Funktion der Gasart und der Entfernung  $\iota$  von der Begrenzungsfläche  $AB$  ist, können wir für  $C$  die Bezeichnung  $f(\iota)$  schreiben. Die ganze, in der dünnen an der Gefäßwand anliegenden Zone auf deren sämtliche Moleküle wirkende Kraft, die nichts anderes, als die die Moleküle zur Umkehr zwingende Kraft  $p_n$ , bekommen wir durch Integration des letzten Ausdruckes von  $\iota = 0$  bis zu dem der Dicke der Zone entsprechenden Wert von  $\iota$  oder auch bis  $\iota = \infty$ , da die weiteren mathematischen Summenglieder zur Wirkung nichts Merkliches beitragen. Wir erhalten also bei Division durch  $df$  (Kraft pro Quadratcentimeter)

$$p_n = \frac{\rho^2}{m} \int_0^\infty f(\iota) d\iota \quad (213)$$

Setzen wir

$$\frac{M^2}{m} \int_0^\infty f(\iota) d\iota = \alpha, \quad (214)$$

wo  $M$  das Molekulargewicht des Gases sein soll, und somit  $\alpha$  eine nur von der Gasart abhängige Konstante ist, so erhalten wir aus Gl (213)

$$p_n = \frac{\rho^2 \alpha}{M^2} = \frac{\alpha}{v^2}, \quad (215)$$

wo  $v$  das Molekulavolumen des Gases ist

Wenn wir demnach in die Gleichung  $p_w = p_n + p$  die Werte von Gl (212) und (215) einsetzen, so bekommen wir

$$\frac{Nmc^2}{3(r-b)} = \frac{\alpha}{v^2} + p$$

oder

$$\left(p + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v-b) = \frac{Nmc^2}{3} = \frac{N}{6} \cdot \frac{mc^2}{2} \quad (216)$$

Da nun die Zahl  $N$ , d. h. die Anzahl Einzelmoleküle, aus denen ein Gasmol besteht, bei allen Gasen die gleiche ist<sup>1)</sup> und wir ebenso für alle verdünnten und komprimierten Gase die mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Molekülbewegung entsprechend den Prinzipien der statistischen Mechanik der absoluten Temperatur proportional setzen, Gl (136), so erhalten wir aus Gl (216) und (137) endlich.

$$\left(p + \frac{\alpha}{v^2}\right)(v-b) = RT, \quad (217)$$

<sup>1)</sup> Ueber Annahmetelle bei Polymerisation oder Dissoziation siehe später

womit die van der Waals'sche Gleichung kinetisch abgeleitet ist. In ihr bedeutet  $p$  den Gasdruck pro Quadratcentimeter,  $v$  das Volumen von 1 Mol,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $\frac{a}{v^2}$  die vom Gas ausgeübte, in das Innere gerichtete Anziehungskraft pro Quadratcentimeter und  $b$  das Vielfache des von den kugelförmig gedachten Molekülen wirklich eingenommenen Raumes<sup>1)</sup>.

Wir wollen hier noch bemerken, daß außer der eben gegebenen Boltzmann'schen Ableitung der van der Waals'schen Zustandsgleichung noch eine große Anzahl anderer Ableitungen erdonnen wurden<sup>2)</sup>. Davon gehen einige, darunter die von J. D. van der Waals<sup>3)</sup> selbst und die von G. Jaeger<sup>4)</sup> betreffs der Volumkorrektur über Berechnungen der Stoßzahl bzw. der freien Weglänge, welche den Betrachtungen von S. 287 ff. analog sind. Wir können diese sehr interessanten Ableitungen hier nicht weiter behandeln, wollen aber wenigstens darauf andeutungsweise hinweisen, daß hierzu der in Gl. (193) bzw. (197) gegebene Ausdruck für die Stoßzahl der Moleküle im Innern des Gases bzw. der Ausdruck für die freie Weglänge im Innern des Gases Gl. (198) noch einer Volumkorrektur bedarf<sup>5)</sup>. Wir hatten auf S. 287 f. die Stoßzahl eines Moleküls so berechnet, daß wir uns zunächst ein einziges Molekül in Bewegung, die übrigen aber in Ruhe dachten. Wir schoben dem sich bewegenden Molekül einen Durchmesser  $\sigma$  zu, während wir uns die übrigen Moleküle punktförmig dachten. Das sich bewegende Molekül beschreibt dann pro Sekunde einen Raum  $\pi\sigma^2 c$ , in dem sich  $n\pi\sigma^2 c$ -Moleküle vorfinden, mit denen es zusammenstößt. Einsetzt man die absolute Geschwindigkeit  $c$  durch die mittlere relative  $\bar{c}$ , so kommt man zur Stoßzahl Gl. (197) van der Waals' erkannt nun, daß diese Berechnung nur für verdünnte Gase richtig ist. Es ist zwar bei ihr

<sup>1)</sup> Für  $n$  Mole ist natürlich von  $RT$  in Gl. (217)  $n$  zu setzen.  $b$  bedeutet dann  $v$  das Volumen von  $n$  Molen, wobei  $b$  den  $n$ -fachen und  $a$  den  $n^2$ -fachen Wert wie bei 1 Mol annimmt.

<sup>2)</sup> Einen Überblick über diese verschiedenen Ableitungen gibt J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten, S. 212–237, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1907. Siehe auch H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung, S. 743–801, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1912.

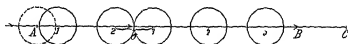
<sup>3)</sup> J. D. van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Teil I, 2. Aufl., S. 41 u. 55 (1899).

<sup>4)</sup> G. Jaeger, Wien Ber. **105** (IIa), 15, 97 (1896), siehe auch 99, 1028 (1891), 101, 1675 (1892), 108, 447–455 (1899), 109, 71–80 (1900). Das Stadium der Jaeger'schen Abhandlungen, die sich durch große Klarheit auszeichnen, sei besonders empfohlen.

<sup>5)</sup> Eine Korrektur der Stoßzahl, bzw. freien Weglänge wegen der Anziehungskräfte ist nicht nötig, da diese sich im Innern des Gases völlig aufheben, also die Molekülbewegung nicht beeinflussen.

die Volumausdehnung der Moleküle insofern berücksichtigt, als wir sonst überhaupt nicht von Zusammenstößen reden konnten. Stellen wir uns nämlich alle Moleküle punktförmig vor, so würde die Wahrscheinlichkeit, daß ein sich bewegendes punktförmiges Molekül mit anderen punktförmigen Molekülen zusammenstößt, unendlich klein sein. Ziehen wir nämlich um ein punktförmiges Molekül nach allen möglichen Richtungen Gerade, so wird nur ein verschwindend kleiner Bruchteil von ihnen durch die endliche Anzahl der das Molekül umgebenden punktförmigen Moleküle gehen. Das sich bewegendes Molekül kann zwischen den anderen durchpassieren, wenn wir den Molekülen Punktförmigkeit, also keine Ausdehnung senkrecht zur Bewegungsrichtung zuschreiben. Die Berücksichtigung der Molekülausdehnung senkrecht zur Bewegungsrichtung ist nun in den Betrachtungen von S. 287 ff. durchgeführt. Die Ausdehnung der Moleküle in der Bewegungsrichtung ist aber noch nicht genügend berücksichtigt, und diese wichtige Volumkorrektur ist von van der Waals zuerst eingeführt worden.

Fig. 94



Wir denken uns (Fig. 94) auf der Strecke  $AB = c$ , die 1 Molekül in 10 Sekunden durchlaufen kann<sup>1)</sup>, 5 Moleküle von gleichem Durchmesser  $\sigma$  in gleichen Abständen voneinander aufgestellt. Das erste Molekül bei 1 beginne sich mit der Geschwindigkeit  $c$  von links nach rechts zu bewegen, während die übrigen Moleküle ruhen sollen. Beim Aufprall auf 2 kommt es nach den Gesetzen des elastischen Stoßes (S. 75) zur Ruhe, während 2 mit der gleich großen Geschwindigkeit  $c$  weiterfliegt. Da es auf die Individualität der Moleküle nicht ankommt, kann dies so aufgefaßt werden, als ob das Molekül 1 durch 2 ohne Aenderung seiner Geschwindigkeit hindurchgeflogen wäre. In Fig. 94 ist die ursprüngliche Lage von 1 bei 1 punktiert, ferner die Lage von 1 nach dem Zusammenstoß mit 2, in der 1 verbleibt, ausgezogen angegeben und endlich der Moment des Zusammenstoßes von 2 mit 3 gezeichnet. Da die Dauer des Stoßes nur eine außerordentlich kleine ist, so profitiert die durch die Moleküle gewissermaßen hindurchfliegende Kugel bei jedem Zusammenstoß die Strecke  $\sigma$ , d. h. den Moleküldurchmesser. Es folgen in der Sekunde vier Zusammenstöße (mit 5 Molekülen), so ist das zuletzt sich bewegendes Molekül 5, das freie Bahn haben soll, am Ende der

<sup>1)</sup> Die Strecke  $AB = c$  ist in Fig. 94 neben dem Moleküldurchmesser  $\sigma$  viel zu klein gezeichnet.

Sekunde nicht in  $B$ , sondern in  $C$ , wo  $BC = 4\sigma = Z\sigma$  ist ( $Z$  Zahl der Zusammenstöße pro Sekunde) — Man sieht also, daß in den Betrachtungen von S 287 ff das sich bewegende Molekül pro Sekunde nicht die Stiecke  $c$ , sondern  $c + Z\sigma$  zurücklegen würde, wenn alle übrigen Moleküle ruhten und zentral, wie in Fig 94, gestoßen würden. Da nun die Moleküle sich bewegen und alle möglichen schiefen Stöße vorkommen, so wird die Berechnung des von einem mit der relativen Geschwindigkeit  $c$  sich bewegenden Molekül vom Halbmesser  $\sigma$  pro Sekunde bestrichenen Raumes und somit der durch Multiplikation mit  $n$  (Moleküllzahl pro Kubikzentimeter) aus ihm zu erhaltenen Stoßzahl entsprechend komplizierter <sup>1)</sup> Jedenfalls aber sieht man, daß durch diese die Ausdehnung der Moleküle in der Bewegungsrichtung berücksichtigende Volumkorrektur die Stoßzahl  $Z'$  vergrößert und daher die freie Weglänge  $c' = \frac{c}{Z'}$  der Moleküle verkleinert wird. Es ergeben sich nach G Jaegeri <sup>2)</sup> die Formeln

$$Z' = n\pi\sigma^2 \bar{c} \left(1 + \frac{5}{8} \frac{b}{v}\right) \quad (197c)$$

und

$$c' = \frac{\left(1 - \frac{5}{8} \frac{b}{v}\right) \bar{c}}{n\pi\sigma^2}, \quad (198c)$$

wo die Buchstaben dasselbe wie in Gl (197 und 198) bedeuten <sup>3)</sup>,  $\bar{c}$  und  $\bar{c}'$  die mittlere absolute und relative Geschwindigkeit,  $v$  das Volumen von 1 Mol und  $b$  das Vierfache des von den Molekülen eines Gasmoles tatsächlich innegehabten Raumes ist <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe hierzu die in Anm 4 auf S 379 zitierten Abhandlungen G Jaegeri

<sup>2)</sup> G Jaegeri, Wien Bei 105 (IIA) S 111 (1896). Die Gl (197a) u (198a) führen zu einer etwas anderen Volumkorrektur, als sie in der van der Waals'schen Gleichung gegeben ist.

<sup>3)</sup> Da bei verdünnten Gasen der Quotient  $\frac{b}{v}$  sehr klein ist ( $v \gg u$ ), so sieht man, daß für diesen Fall die Gl (197c) u (198c) in die Gl (197) u (198) übergehen, die letzteren also für verdünnte Gase zu Recht bestehen.

<sup>4)</sup> Wie man von der Stoßzahl, bzw freien Weglänge zur Volumkorrektur kommt, darüber vgl insbesondere die Abhandlungen Jaegeri. Vgl noch zur Volumkorrektur R Clausius (Kinet Theorie d Gase, S 60, 65, Braunschweig, F. Vieweg u Sohn 1891), der auch die wichtige Methode des Virials in die kinetische Gastheorie einführte. Eine klare Auseinandersetzung der Virialmethode ist bei G Jaegeri, Fortschritte d kinet Gastheorie, S 57 zu finden. Die Virialmethode ist zuerst von H A Lorentz, Ann d Phys (3), 12, 127, 660 (1881), sodann von L Boltzmann, Gastheorie II, S 149 ff (1898) zur strengen Ableitung der van der Waals'schen Zustandsgleichung verwendet worden.

#### d) Diskussion der van der Waals'schen Gleichung für den verdichteten Gaszustand

\* Betrachten wir uns die van der Waals'sche Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

nahe, so sehen wir zunächst, daß für große Werte von  $v$  sowohl das Glied  $\frac{a}{v^2}$  neben  $p$  als auch die Größe  $b$  neben  $v$  verschwindet. Es geht dann die van der Waals'sche Zustandsgleichung in die allgemeine Gasgleichung  $p \cdot v = RT$  über. Da das Großwerden von  $v$  entweder bei allen Temperaturen durch das Kleinwerden des Druckes  $p$  oder bei allen Drücken durch das Großwerden der Temperatur  $T$  herbeigeführt wird, so besagt die van der Waals'sche Zustandsgleichung zunächst im Einklang mit der Erfahrung, daß die Gase bei kleinen Drücken oder hohen Temperaturen sich dem idealen Verhalten nähern.

Was nun zunächst<sup>1)</sup> die Isothermen anlangt, bei denen die rechte Seite der van der Waals'schen Gleichung konstant wird, so halten wir uns vorläufig nicht an die  $p, v$ -Kurven wie in Fig. 8a und b bei der Diskussion der allgemeinen Gasgleichung, sondern an die  $p, \mu$ -Kurven (Fig. 80 f). Man wird die Form der  $p, \mu$ -Kurven folgendermaßen voraussagen können. Bis zu beträchtlich hohen Drücken wird das viertache Eigenvolumen  $b$  der Gasmoleküle neben  $v$  vernachlässigt werden können. Es gilt dann näherungsweise

$$pv + \frac{a}{v} = \text{konst.}$$

Da  $\frac{a}{v}$  eine positive, mit kleiner werdendem  $v$  wachsende Größe ist, so muß  $p$  mit abnehmendem  $v$ , d. h. wachsendem Druck in Uebereinstimmung mit der Erfahrung abnehmen. Bei immer weiter abnehmendem  $v$  rückt dieses in die Größenordnung von  $b$ . Jetzt überwiegt der Einfluß der Verkleinerung von  $v$  durch  $b$  den der Vergrößerung von  $p$  durch  $\frac{a}{v^2}$  bei weitem. Man kann jetzt bei den geringen, noch möglichen Veränderungen von  $v$  in der aus (217) folgenden Gleichung

$$pv + \frac{a}{v} - bp - \frac{ab}{v^2} = \text{konst.}$$

<sup>1)</sup> Betreffs der graphischen Darstellung der Isothermen, Isobaren und Isochoren sowie der Fläche der van der Waals'schen Zustandsgleichung siehe weiter unten.

die Glieder  $\frac{a}{v}$  und  $\frac{ab}{v^2}$  als näherungsweise konstant ansehen und erhält dann

$$pv = \text{konst}' + b p$$

Man sieht also, daß mit wachsendem Druck  $pv$  wächst. Es ist dies auch unmittelbar klar, wenn wir uns die Moleküle als harte, vollkommen elastische Kugeln vorstellen. Nähert sich  $v$  der Größenordnung des Eigenvolumens der Kugeln, so werden die Änderungen von  $v$  nur mehr kleine sein, zu denen aber außerordentlich hohe Drucksteigerungen nötig sind. Das Produkt  $pv$  wird daher stark steigen. Zusammenfassend können wir sagen, daß die Größe  $pv$ , wie man qualitativ sieht, bei von Null wachsendem  $p$  zuerst kleiner werden muß, ein Minimum erreichen und dann wieder wachsen wird.

Quantitativ kann man den Wert von  $p$  bzw. des zugehörigen  $v$ , für welchen das Produkt  $pv$  ein Minimum wird, leicht, wie folgt, finden. Aus der van der Waalschen Zustandsgleichung folgt der Ausdruck

$$pv = RT \frac{v}{v-b} - \frac{a}{v}$$

Das Minimum von  $pv$  ergibt sich zunächst in Abhängigkeit von  $v$  durch Nullsetzen des partiellen Differentialquotienten von  $pv$  nach  $v$ :

$$\frac{\partial(pv)}{\partial v} = \frac{RT}{v-b} - RT \frac{v}{(v-b)^2} + \frac{a}{v^2} = 0$$

oder

$$RT = \frac{a}{b} \left(1 - \frac{b}{v}\right)^2$$

Für den daraus folgenden Wert von  $v$

$$v_1 = \frac{b}{1 - \sqrt{\frac{bRT}{a}}}$$

und den zugehörigen Druck  $p_1$  ist das Produkt  $pv$  ein Minimum. Man sieht nun genauer, daß nur für  $T < \frac{a}{bR}$  die Größe  $v_1$  einen positiven

endlichen Wert hat, also ein Minimum zu beobachten ist. Für  $T = \frac{a}{bR}$

wird  $v = \infty$ , also  $p = 0$ , das Minimum liegt in Fig. 80 ganz links, für  $T > \frac{a}{bR}$  wird  $v$  negativ. Ist die Größe  $a$  eine sehr kleine, so wird

bei gewöhnlicher Temperatur der Quotient  $\frac{a}{bR}$  kleiner als  $T$  und daher das Minimum nicht zu beobachten sein. Ein solcher Fall tritt bei Wasser-

stoff ein (Fig 80), bei welchem man erst zu tiefen Temperaturen (Fig 83) gehen muß, um ein wegen der Kleinheit von  $a$  sehr abgeflachtes Minimum zu bekommen<sup>1)</sup> — Aus der allgemeinen gültigen Gleichung

$$\frac{\partial(pv)}{\partial r} = \frac{a}{r^2} - RT \frac{b}{(r-b)^2}$$

folgt, daß  $\frac{\partial(pv)}{\partial r}$  größer als 0 ist, wenn

$$\frac{a}{r^2} > RT \frac{b}{(r-b)^2} \text{ bzw. } RT < \frac{a}{b} \left(1 - \frac{b}{r}\right)^2$$

ist. Dieses Steigen von  $p$  mit wachsendem  $r$  bzw. dieses Sinken von  $p$  mit wachsendem  $p$  tritt bei gewöhnlicher Temperatur bei allen Gasen mit Ausnahme der Wasserstoffgruppe auf, bis der Minimumwert für  $v_1$  bzw. für  $RT$  der Wert

$$RT = \frac{a}{b} \left(1 - \frac{b}{r}\right)^2$$

erreicht ist. Für

$$RT > \frac{a}{b} \left(1 - \frac{b}{r}\right)^2$$

ist  $\frac{\partial(pv)}{\partial r}$  kleiner als 0, es sinkt also  $p$  mit wachsendem  $r$ , bzw. wächst es mit steigendem  $p$ . Dieser Fall tritt bei gewöhnlicher Temperatur für alle Gase mit Ausnahme der  $H_2$ -Gruppe jenseits des Minimums von  $v_1$  bzw.  $p_1$  ab, für die Wasserstoffgruppe schon von  $r = \infty$  bzw.  $p = 0$  ab ein, da für diese Gruppe  $RT > \frac{a}{b}$ , also für alle  $r$  a fortiori  $> \frac{a}{b} \left(1 - \frac{b}{r}\right)^2$  ist.

Ebenso wie der allgemeine Verlauf der  $p$ ,  $p$ -Kurven richtig aus der van der Waals'schen Gleichung folgt, so ergibt sich auch die Gestalt der die  $p$ -Minima verbindenden Kurve (Fig 81 und 82) aus ihrer Übereinstimmung mit der Erfahrung als eine parabolische<sup>2)</sup>.

Wir sehen also schon jedenfalls in großen Zügen, daß die van der Waals'sche Zustandsgleichung die beobachteten Isothermen richtig wiedergibt. Aber auch im Detail können wir die Übereinstimmung prüfen. Van der Waals verglich die nach seiner Gleichung berechneten  $p$ -Werte mit den Beobachtungen Regnaults und Amagats. Wir geben im folgenden eine Tabelle von C. R. E. Baynes<sup>3)</sup>, der die  $p$ -Werte für Äthylen bei  $\Theta = 20^\circ$  nach der van der Waals'schen

<sup>1)</sup> Ebenso bei Helium und Neon.

<sup>2)</sup> Vgl. J. B. O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd III, S. 808 oder L. Graetz, Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz in Winkelmanns Handbuch d. Physik, 2. Aufl., Bd I, S. 127.

<sup>3)</sup> C. R. E. Baynes, Nature **23**, 186 (1880).



Formel berechnete Baynes stellte die Zustandsgleichung für 1 g Äthylen auf, rechnete den Druck in Atmosphären und setzte das Volumen von 1 g Äthylen bei 0° C und 1 Atm gleich 1. Die Konstanten  $a$  und  $b$ , die aus mehreren Werten von  $p$  und  $v$  berechnet wurden, ergaben sich dann zu 0,00786 und 0,0024. Aus der für 1 g gültigen Gleichung<sup>1)</sup>.

$$\left(p + \frac{0,00786}{v^2}\right)(v - 0,0024) = \frac{R}{M} T = \frac{R}{M} (272,5 + \theta)$$

ergibt sich für  $p = 1$  und  $v = 1$

$$(1 + 0,00786)(1 - 0,0024) = \frac{R}{M} (272,5),$$

woraus bei den gewählten Einheiten für  $\frac{R}{M}$  der Wert 0,0037 und also die Zustandsgleichung des Äthylens zu

$$\left(p + \frac{0,00786}{v^2}\right)(v - 0,0024) = 0,0037 (272,5 + \theta)$$

folgt. Man sieht, wie klein die Größen  $a$  und  $b$  sind. In Tab 38 sind nun die von Amagat beobachteten Werte neben die von Baynes berechneten gesetzt.

Tabelle 38  
Äthylen bei 20° C

$p$	1000 $p v$		$p$	1000 $p v$	
	beob.	ber.		beob.	ber.
91,58	914	895	183,26	920	920
45,80	781	782	176,01	643	642
72,86	416	387	239,58	907	805
84,16	999	392	282,21	941	940
94,58	418	413	329,14	1067	1067
110,47	454	456	398,71	1248	1254

Man sieht, daß von 80—400 Atm eine vorzügliche Uebereinstimmung vorhanden ist. Es ist aber zu bemerken, daß, wenn man mit denselben Werten von  $a$  und  $b$  eine größere Zahl von Isothermen durch ein großes Temperaturgebiet darstellen will, die Uebereinstimmung nicht mehr so gut ist. Dieses Verhalten zeigt nicht allein Äthylen, sondern auch die übrigen Gase. Bei einzelnen Isothermen läßt sich wohl stets zwischen Beobachtung und der van der Waalschen Formel eine vorzügliche Uebereinstimmung erzielen, durch ein großes Temperaturgebiet ist aber bei völlig konstanten Werten von  $a$  und  $b$  keine ganz

<sup>1)</sup> Baynes rechnete noch mit einem alten Wert  $-272,5$  für den absoluten Nullpunkt.

exakte Darstellung des Erhaltungsmateriales zu erreichen, wie wir gleich weiter unten zeigen werden<sup>1)</sup>

Was die Verhältnisse bei variabler Temperatur anlangt, so begnügen wir uns vorläufig damit, die aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung für den thermischen Spannungskoeffizienten  $\alpha_p$  folgenden Konsequenzen zu beleuchten. Der Spannungskoeffizient  $\alpha_p$  zwischen 0 und  $\Theta$  ist definiert durch die Gleichung

$$\alpha_p = \frac{p - p_0}{p_0 \Theta}$$

Das Volumen  $v_0$  ist, wie wir wissen, bei der Erwärmung konstant zu halten. Wir wollen nun  $p$  und  $p_0$  durch die van der Waalssche Formel ausdrücken. Für das Gasmol bei  $\Theta$ , dem Druck  $p$  und dem konstanten Volumen  $v_0$  können wir schreiben

$$\left(p + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = RT = \frac{R}{\sigma}(1 + \alpha \Theta),$$

wo  $\alpha$  der konstante Spannungskoeffizient für ideale Gase ist. Für das Gasmol bei  $0^\circ \text{C}$ , dem Druck  $p_0$  und dem konstanten Volumen  $v_0$  haben wir dann

$$\left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = \frac{R}{\sigma}$$

Durch Division beider Gleichungen erhält man

$$\left(p + \frac{a}{v_0^2}\right) = \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(1 + \alpha \Theta)$$

bzw

$$p + \frac{a}{v_0^2} = p_0 + \frac{a}{v_0^2} + p_0 \alpha \Theta + \frac{\alpha \sigma \Theta}{v_0^2}$$

Dabei wird endlich

$$\alpha_p = \frac{p - p_0}{p_0 \Theta} = \sigma \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \quad (218)$$

Was die Abhängigkeit des  $\alpha_p$  vom Druck anbelangt, so wird für ein Gas mit sehr kleinem Wert von  $a$ , wie z. B. für Wasserstoff, das zweite Glied in der Klammer von Gl. (218) verschwinden und daher  $\alpha_p = \alpha$  vom Druck  $p_0$  so gut wie unabhängig sein. Dieses Verhalten zeigt der ideale Gase möglichst nahekommende Wasserstoff<sup>2)</sup> (s. Fig. 86). Bei den anderen Gasen, bei welchen  $a$  nicht so klein ist, wird mit wachsendem Anfangsdruck  $p_0$  zunächst  $\alpha_p$  andauernd zunehmen. Denn bei diesen Gasen nimmt das Produkt  $p_0 v_0$  und ebenso  $v_0$  und daher

<sup>1)</sup> Siehe auch I. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung S. 79 f. Eine Übersicht über die  $a$  und  $b$ -Werte verschiedener Gase wird später gegeben.

<sup>2)</sup> Ebenso Helium und Neon.

auch  $p_0 v_0^3$  mit wachsendem Druck  $p_0$  zunächst durch ein großes Druckgebiet ab, weshalb  $\alpha_p$  mit  $p_0$  wächst, wie dies Fig 86 zeigt. Kommt man aber in das Gebiet sehr hoher Drücke, wo das Volumen  $v_0$  mit dem Eigenvolumen der Moleküle vergleichbar wird, so ändert sich  $v_0$  auch bei großen Druckänderungen wegen der Inkompressibilität der harten Moleküle nur sehr wenig, während, wie wir wissen, das Produkt  $p_0 v_0$  und somit auch  $p_0 v_0^3$  stark ansteigt. Es muß daher mit wachsendem Druck die Größe  $\sigma_p$  durch ein Maximum hindurchgehen und dann wieder abnehmen, was, wie Fig 86 und die Kurven von S 294 zeigen, tatsächlich bei allen Gasen mit Ausnahme der Wasserstoffgruppe beobachtet wird <sup>1)</sup>

Was die Temperaturabhängigkeit des Spannungskoeffizienten  $\alpha_p$  anlangt, d. h. also die Variation von  $\sigma_p$  mit der Endtemperatur  $\Theta$ , bis zu der bei mit der Temperatur konstantem Volumen  $v_0$  stets von 0° C ab erhitzt wird, so folgt aus Gl. (218), in der die Größe  $\Theta$  überhaupt nicht vorkommt, daß die van der Waalssche Formel eine Temperaturunabhängigkeit von  $\sigma_p$  verlangt. Dieses Verhalten zeigen in der Tat (Tab 34) Wasserstoff, Stickstoff und Luft, während Sauerstoff, Äthylen und CO<sub>2</sub> (s. Tab 37) ein mit steigender Temperatur  $\Theta$  etwas kleiner werdendes  $\alpha_p$  aufweisen. Dies zeigt, daß man mit einem  $\alpha$ -Wert, der von der Temperatur völlig unabhängig ist, die Erscheinungen an Gasen nicht völlig exakt wiedergeben kann.

Wir wollen den Anschluß der van der Waalsschen Gleichung für komprimierte Gase an die Erfahrung noch etwas genauer betrachten<sup>2)</sup>, indem wir das Beispiel der von Th. Andrews<sup>3)</sup>, wie bereits erwähnt, genau beobachteten CO<sub>2</sub> zugrunde legen<sup>4)</sup>. In der folgenden Tab 39 sind zunächst die von Andrews beobachteten Spannungskoeffizienten von CO<sub>2</sub> zwischen 0 und 6,5° bzw 64° und 100° C bei drei verschiedenen Anfangsdrücken  $p_0$  (Atm) verzeichnet. In Tab 39 bedeutet ferner  $p_0$  den Druck in Atmosphären bei der Temperatur  $\Theta$ , wenn das Gas bei konstantem Volumen  $v_0$  von 0° auf  $\Theta$  erhitzt wird. Das Volumen der untersuchten CO<sub>2</sub>-Menge bei 0° C und 1 Atm Druck ist als Volum-

<sup>1)</sup> Eine genaue zahlenmäßige Prüfung von Gl. (218) siehe bei J. D. van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Teil I, S. 68–77, bei A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik, 5. Aufl., Bd. II, S. 128–131, Leipzig, B. G. Teubner 1896, und bei B. Weinstein, Thermodynamik und Kinetik der Körper, Bd. I, S. 885 f., Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1901, sowie weiter unten.

<sup>2)</sup> Diese zahlenmäßige Prüfung ist teilweise dem Lehrbuch der Experimentalphysik von A. Wüllner, 5. Aufl., Bd. II, S. 131–135 entnommen.

<sup>3)</sup> Th. Andrews, Phil. Trans. **166**, 421–449 (1876).

<sup>4)</sup> In den folgenden Betrachtungen sind nur solche Drucktemperaturwerte berücksichtigt, bei welchen CO<sub>2</sub> gasförmig ist.

einheit angenommen<sup>1)</sup>  $\alpha_p$  ist der Spannungskoeffizient und die Konstante  $a$  ist nach Gl (218) berechnet

Tabelle 39

CO

$p_0$	$p\theta$	$v_0$	$\theta$	$\alpha_p$	$a$
Spannungskoeffizient von 0° bis 6,5°					
21,48	22,18	0,09977	6,07	0,00537	0,01104
25,87	26,86	0,09192	6,51	0,00588	0,01080
38,53	35,19	0,02167	6,50	0,00784	0,01111
Spannungskoeffizient von 0° bis 64°					
21,48	28,61	0,09977	63,80	0,005237	0,01019
25,87	35,29	0,08132	63,74	0,005728	0,01007
38,53	48,40	0,02167	61,94	0,006987	0,01000
Spannungskoeffizient von 0° bis 100°					
21,48	32,60	0,09977	100,07	0,005138	0,00955
25,87	40,44	0,08132	100,07	0,005610	0,00950
38,53	56,16	0,02167	100,48	0,006741	0,00981

Man sieht, daß die aus den Spannungskoeffizienten  $\alpha_p$  berechneten  $a$ -Werte um ca 20 % von 6,5° bis auf 100° abnehmen

Andrews hat nun weitere genaue Isothermen der Kohlensäure bei 6,5°, 64° und 100° C aufgenommen, die sich zur Prüfung der van der Waalsschen Gleichung bei verschiedenen Temperaturen verwenden lassen. In Tab 40 sind zunächst die Werte von  $p$  in Atmosphären verzeichnet, bei denen Andrews bei der Temperatur  $\theta$  (zuka 6,5° C) die Volumina  $v$  fand, wobei das Volumen der untersuchten Gasmenge bei  $p = 1$  Atm und 0° C wieder gleich 1 gesetzt wird

Zur Prüfung der van der Waalsschen Gleichung konnte man weiter nun so verfahren, daß man aus den  $a$ -Werten von Tab 39 einen Mittelwert entnimmt und mit diesem mittleren  $a$ -Wert und Gleichung 217, sowie den experimentellen Daten von Tab 40 einen möglichst angepaßten  $b$ -Wert errechnet. Da jedoch die Wahl des  $a$ -Wertes aus den Daten der Spannungskoeffizienten (Tab 39) eine ziemlich willkürliche ist, so kann man auch so verfahren, daß man aus den  $a$ -Werten von Tab 39 bloß die ungefähre Größe von  $a$  entnimmt und nun einen solchen genauen  $a$ - und  $b$ -Wert mit Hilfe von Gleichung 217 und den

<sup>1)</sup> Infolge dieser Rechnungsweise braucht man sich nicht um die Größe der Gasmenge zu kümmern

Tabelle 40

$p$	$v$	$O$	$p'$
12,01	0,07921	6,89	12,04
13,22	0,07143	6,90	13,23
14,68	0,06364	6,90	14,69
17,09	0,05371	6,44	17,09
20,10	0,04456	6,79	20,10
22,26	0,03934	6,05	22,32
24,81	0,03462	6,73	24,78
27,69	0,02999	6,05	27,75
31,06	0,02589	6,62	31,00
34,49	0,02224	6,02	34,48

Daten der Tab 40 sucht, die die beobachtete Isotherme möglichst genau wiedergibt. Zu diesem Zwecke formen wir die Gleichung 217 etwas um. Die van der Waals'sche Gleichung lautet für eine beliebige Gasmenge

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R'T = \frac{R'}{\sigma}(1 + \alpha\Theta)$$

Für  $\Theta = 0$  erhält man daher

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{R'}{\alpha}$$

Setzt man für  $p = 1$  das Volumen der beliebigen Gasmenge bei  $\Theta = 0$  gleich 1, so wird weiter

$$(1 + \alpha)(1 - b) = \frac{R'}{\sigma}$$

und somit

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + \alpha)(1 - b)(1 + \sigma\Theta)$$

Bei Anwendung dieser Gleichung auf die isothermischen Daten von Tab 40 ergeben sich die Werte  $a = 0,008497$  und  $b = 0,0023$  als besonders zur Wiedergabe geeignet. Man berechnet dann aus der Gleichung

$$\left(p' + \frac{0,008497}{v'^2}\right)(v' - 0,0023) = (1,008497)(1 - 0,0023)(1 + 0,00366 \cdot 6,5)$$

bzw. nach

$$p' = \frac{1,0301}{v' - 0,0023} - \frac{0,008497}{v'^2}$$

die mit den direkt beobachteten Werten von  $p$  vorzüglich übereinstimmenden Werte  $p'$  der vierten Spalte von Tab 40

Es zeigt sich nun aber, daß man die von Andrews beobachtete Isotherme bei  $64^{\circ}\text{C}$  genau nur durch einen  $a$ -Wert von 0,007529 und nicht durch den bei der Isotherme von  $6,5^{\circ}\text{C}$ . verwendeten Wert 0,008497 wiedergeben kann, wenn man für  $b$  denselben Wert 0,0023 wie bei  $6,5^{\circ}\text{C}$  annimmt. In Tab 41 sind die von Andrews beobachteten Werte von  $p$  und  $v$  bei  $\theta$  (ca  $64^{\circ}$ ), und unter  $p'$  die für  $a = 0,007529$  und  $b = 0,0023$  nach der van der Waals'schen Gleichung berechneten angeführt

Tabelle 41

$p$	$v$	$\theta$	$p'$
17,60	0,06671	63,86	17,60
20,36	0,07710	63,76	20,88
22,56	0,05118	63,79	22,38
25,06	0,04564	63,77	25,05
28,07	0,04035	63,85	28,08
31,39	0,03560	63,83	31,36
34,92	0,03162	63,65	34,84
40,54	0,02665	63,64	40,41
46,56	0,02264	63,68	46,40
54,33	0,01871	63,57	54,19
64,96	0,01480	63,74	64,98
81,11	0,01083	63,75	80,74

Die Isotherme von  $100^{\circ}$  läßt sich vermittlels des konstanten  $b$ -Wertes 0,0023 und eines  $a$ -Wertes 0,006978 sehr gut darstellen. Mit dieser Annahme sind die Werte von  $p'$  in Tab. 42 berechnet

Tabelle 42

$p$	$v$	$\theta$	$p'$	$p''$
17,42	0,07628	100,39	17,42	17,34
20,17	0,06543	100,37	20,09	20,09
22,37	0,05880	100,41	22,26	22,24
24,85	0,05269	100,72	24,71	24,69
27,76	0,04687	100,65	27,68	27,62
31,06	0,04158	100,64	30,94	30,88
34,57	0,03705	100,62	34,48	34,39
40,09	0,03156	100,60	40,08	39,90
45,99	0,02712	100,37	46,01	45,87
53,81	0,02277	100,38	53,92	53,79
64,27	0,01857	100,37	64,27	64,72
80,25	0,01422	100,37	81,77	82,61

In Tab 42 sind endlich noch die mit der Beobachtung gut stimmenden Werte  $p''$  verzeichnet, die sich ergeben, wenn man zur Darstellung der Isotherme den  $a$ -Wert von  $6,5^\circ \text{C}$  ( $0,008497$ ) beibehält und in der van der Waals'schen Gleichung für  $b$  den Wert  $0,0032$  setzt.

In Tab 43 sind der Uebersichtlichkeit halber die  $a$ -Werte verzeichnet, die zur Darstellung der drei Isothermen bei konstant angenommenem  $b=0,0023$ , und ebenso die  $b$ -Werte, die zur Darstellung der drei Isothermen bei konstant angenommenem  $a=0,008497$  genügen.

Tabelle 43

Temp	Darstellung der Isothermen	
	$a$ Werte	$b$ Werte
	für konstantes $b = 0,0023$	für konstantes $a = 0,008497$
$6,5^\circ \text{C}$	$0,008497$	$0,0023$
64	$0,007529$	—
100	$0,006796$	$0,0032$

Man sieht also, daß man die Isothermen bei verschiedenen Temperaturen entweder durch einen konstanten  $a$ -Wert darstellen kann, wenn man nur  $b$  mit der Temperatur variieren läßt, oder aber auch durch einen konstanten  $b$ -Wert, wenn man  $a$  variieren läßt. Die  $a$ -Werte variieren bei konstantem  $b$  um etwa 20% von  $6,5^\circ$  bis  $100^\circ \text{C}$  und die  $b$ -Werte bei konstantem  $a$  noch stärker. Die Darstellung der Isothermen mit variablem  $a$  ist aus diesem Grunde und auch im Hinblick auf die durch die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma$ , geforderte Temperaturvariation von  $a$  [Gl (218)] vorzuziehen.

Berechnet man aus den Isothermen für  $\text{CO}_2$  von Amagat<sup>1)</sup> bei dem konstant angenommenen  $b$ -Wert  $0,0023$  die  $a$ -Werte, so ergeben sich die folgenden Zahlen

Tabelle 44

Temp	$a'$
40	$0,008287$
70	$0,007951$
100	$0,007600$
258	$0,007419$

<sup>1)</sup> E. H. Amagat, Ann. chim. phys. (6), **29** 68 (1893)

Nach diesen Daten variieren die  $a$ -Werte durch ein größeres Temperaturbereich weniger als nach denen von Andrews

Endlich wollen wir noch erwähnen, daß nach den Beobachtungen Roths<sup>1)</sup> die Isothermen von  $\text{CO}_2$  bei konstant angenommenem  $a = 0,00874$  sich durch folgende  $b$ -Werte wiedergeben lassen

Tabelle 1.

Temp	$b$
18,5° C	0,00228
49,5	0,00269
100	0,0029
183	0,0029

Die  $b$ -Werte variieren über 100° C nicht mehr

Analog wie bei  $\text{CO}_2$  liegen die Verhältnisse auch bei den übrigen untersuchten Gasen<sup>2)</sup> Zusammenfassend können wir sagen, daß die Wahl der  $a$ - und  $b$ -Werte auf Grund der gemessenen Isothermen oder Spannungskoeffizienten innerhalb gewisser Grenzen von Willkür nicht frei ist<sup>3)</sup>, daß sich ferner eine Konstanz der  $a$ - und  $b$ -Werte durch ein größeres Temperaturgebiet nicht im genauen Einklang mit der Erfahrung aufrecht erhalten läßt, daß jedoch die von der Waalssche Gl 217 auch mit konstantem  $a$  und  $b$  das Beobachtungsmaterial an verdichteten Gasen in großen Zügen gut wiedergibt

## 2. Der Joule-Thomson(Kelvin)-Effekt.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen ist ersichtlich, daß man für die kinetische Ableitung der van der Waalsschen Zustandsgleichung

<sup>1)</sup> F Roth, Ann d Phys, (8), 11, 1 (1880)

<sup>2)</sup> In analoger, wenn auch etwas komplizierter Weise wie für  $\sigma_p$  (S. 386) kann man aus der van der Waalsschen Formel auch einen Ausdruck für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p$  ableiten und seine Abhängigkeit vom Druck  $p$  und der Temperatur  $\Theta$ , sowie sein Größenverhältnis zu  $\alpha_p$  in annähernder Übereinstimmung mit der Erfahrung diskutieren. Vgl hierzu J D van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, 2 Aufl, Teil I, S 81, oder O D Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd III, S 147 ff und endlich A Winkelmann, Ausdehnung der Gase in A. Winkelmanns Handbuch d Physik, 2 Aufl, Bd III, S 182 f

<sup>3)</sup> Andere Methoden zur Berechnung von  $a$  und  $b$  siehe später



bei realen Gasen Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen anzunehmen hat. Es ist nun sehr beachtenswert, daß es eine Erscheinung gibt, die uns in mehrfacher Hinsicht wichtig werden wird und durch die die Kohäsionskräfte der realen Gase besonders augenfällig demonstriert werden, nämlich den Joule-Thomson-Effekt.

Die Existenz anziehender Kräfte zwischen den Molekülen eines Gases wird man am besten durch Beobachtung seiner Temperaturerniedrigung bei der Ausdehnung entdecken können. Werden nämlich die Gasmoleküle bei der Volumvergrößerung entgegen den anziehenden Kräften voneinander entfernt, so ist Arbeit zu leisten, welche dem Wärmehoriat des Gases entnommen wird, also eine Temperaturemiedrigung bewirkt. Um einen deutlichen Effekt zu erzielen, darf der Vorgang nicht diabatisch, sondern nur adiabatisch geleitet werden. Es wird sich aber hierbei nur eine adiabatische Gasausdehnung ohne äußere Arbeitsleistung eignen. Denn, auch wenn man ein ideales Gas adiabatisch unter Arbeitsleistung expandiert, tritt Temperaturemiedrigung ein, weil die der nach außen geleisteten Arbeit äquivalente Wärmemenge aus dem Gas verschwinden muß. Also nur wenn wir das Gas adiabatisch ohne äußere Arbeitsleistung expandieren lassen, können wir aus der Temperaturemiedrigung auf anziehende Kräfte zwischen den Gasmolekülen schließen.

Wir haben nun auf S. 65 und durch Fig. 10 den Gay-Lussac'schen Ueberströmungsversuch kennen gelernt, der durch J. P. Joule<sup>1)</sup> in genauere Weise durchgeführt wurde. Dieser Ueberströmungsversuch läßt sich als eine adiabatische Expansion ohne äußere Arbeitsleistung auffassen. Das Ueberströmen geschieht so schnell, daß während des Druckausgleiches kein Wärmeaustausch erfolgt. Aus den etwaigen Temperaturänderungen des Wasserbades nach vollzogenem Druckausgleich kann man auf Temperaturänderungen des Gases bei der adiabatischen Expansion ohne äußere Arbeitsleistung schließen. Sowohl Gay-Lussac als auch Joule konnten bei diesem Versuch nur so geringe Temperaturänderungen feststellen, daß man von diesem Versuch aus mit Recht auf die Unabhängigkeit des Energiegehaltes eines idealen Gases von seinem Volumen schließen kann. W. Thomson (Lord Kelvin) hat dann eine empfindliche Versuchsanordnung zur adiabatischen Expansion von Gasen ohne oder mit genau bekannter äußerer Arbeitsleistung ersonnen und mit dieser in Gemeinschaft mit J. P. Joule<sup>2)</sup> die kleinen Temperaturänderungen bei den Volumänderungen der realen Gase ge-

<sup>1)</sup> J. P. Joule, Phil. Mag. (3), 26, 369 (1845).

<sup>2)</sup> W. Thomson u. J. P. Joule, Phil. Trans. 143, 357—365 (1860), 144, 321 bis 364 (1854), 152, 379—389 (1862).

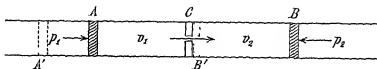
nauer festgestellt. Diese bei Volumänderungen realer Gase auftretenden Temperaturänderungen nennt man den Joule-Thomson-(Kelvin)-Effekt.

• Wir wollen diese Erscheinung zunächst vom theoretischen Standpunkt in angenäherter Weise betrachten und dann die relativ wenigen hierauf bezüglichen experimentellen Daten damit vergleichen.

### Ungefähre Theorie des Joule-Thomson-Effektes

Wir denken uns  $n$ -Mole eines realen Gases in einer Röhre (Fig. 95) aus einem Material, das die Wärme nicht leitet. In der Mitte der Röhre befinde sich eine Querwand  $C$  mit feiner Öffnung. In der Röhre seien zwei Stempelkolben  $A$  und  $B$  gasdicht verschiebbar.

Fig. 95



Der Druck des Gases zwischen  $A$  und  $C$  sei konstant  $p_1$ , das Volumen von 1 Gasmol ebenda  $v_1$  und seine Temperatur  $T_1$ . Während der Stempelkolben  $A$  sich bei Beginn des Versuches in der angedeuteten Stellung  $A'$  befindet, ist der Stempelkolben  $B$  zu dieser Zeit unmittelbar an  $C$  (bei  $B'$ ) zu denken. Sämtliche  $n$ -Gas-mole befinden sich am Anfang des Versuches zwischen  $A'$  und  $C$ . Wir schieben nun den linken Stempelkolben von  $A'$  ab mit der Kraft  $p_1$  pro Quadratcentimeter gleichmäßig einwärts und pressen die  $n$ -Gas-mole durch die feine Öffnung bei  $C$  in gleichmäßigem Strome hindurch. Das austretende Gas schiebt den Stempelkolben  $B$  vor sich her, auf den ein konstanter äußerer Druck  $p_2$  pro Quadratcentimeter lastet, der etwas (z. B. um 1 Atm.), aber nicht sehr viel kleiner als  $p_1$  sei. Es entspannt sich dann das reale Gas von dem kleineren Molvolumen  $v_1$  auf das größere  $v_2$ , wobei durch die feine Öffnung bewirkt wird, daß die Entspannung trotz endlicher Druckdifferenz nicht tumultuös, sondern sehr langsam vor sich geht. Beim Strömen des Gases durch  $C$  entsteht keine nennenswerte kinetische Energie endlicher Gas-massen, wohl aber wird sich die Gastemperatur von  $T_1$  in  $T_2$  ändern. Da wir uns die Röhre samt allen erwähnten Teilen aus einem die Wärme nicht leitenden Material denken, so ist der Vorgang der Gasentspannung ein adiabatischer. Wenden

wir auf ihn den ersten Hauptsatz der Thermodynamik (Gl 39) an, so bekommen wir (wegen  $Q = 0$ )

$$\Delta U = U_2 - U_1 = a$$

Die Änderung der gesamten Energie der  $n$  hindurchgepreßten Gasmole ist gleich ihrem dabei eintretenden Arbeitsaustausch. Dieser letztere ist leicht zu finden. Auf der linken Seite von  $C$  haben wir den konstanten Druck  $p_1$  über das Volumen  $n v_1$  zu überwinden, also die Arbeit  $n p_1 v_1$  zu leisten, auf der rechten Seite leistet uns das Gas die Arbeit  $n p_2 v_2$ . Wir erhalten daher die Gleichung

$$U_2 - U_1 = n (p_1 v_1 - p_2 v_2)$$

Die Änderung der gesamten Energie der  $n$ -Gasmole wird nun durch die Temperaturänderung ( $T_2 - T_1$ ) sowie durch ihre Volumänderung herbeigeführt. Wir können also setzen.

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \int_{v_1}^{v_2} \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv$$

Nennen wir  $C_v$  die Molekularwärme des Gases bei konstantem Volumen, so ist, wie wir wissen

$$\int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT = n C_v (T_2 - T_1)$$

Ebenso leicht können wir auch das zweite Glied der Energieänderung auswerten. Da wir uns nach den Ausführungen von S. 376 ff. auf dem Boden der van der Waals'schen Theorie zu denken haben, daß bei einer Volumvergrößerung einer Gasmasse nicht allein der äußere Druck  $p$ , sondern auch der mit ihm gleichsinnig und gleichzeitig pro Quadratcentimeter wirkende Kohäsionsdruck  $\frac{a}{v^2}$  um die Volumvergrößerung zu überwinden ist, so werden wir die gegen diesen Kohäsionsdruck zu leistende innere Arbeit für eine Änderung des Molvolumens von  $v_1$  in  $v_2$  bei  $n$ -Gasmolen erhalten nach dem Ausdruck

$$n \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv = n \left( \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} \right)$$

Da nach den Anschauungen der van der Waals'schen Theorie die partielle Änderung der gesamten Energie der Gasmasse mit dem Volumen bei konstanter Temperatur in nichts anderem als dieser inneren

Arbeitsleistung<sup>1)</sup> bei der Entspannung der Gasmasse (d. h. bei der Vergrößerung der durchschnittlichen Distanz der sich annähernden Moleküle) bestehen kann, so haben wir weiter die Gleichung

$$\int_{r_1}^{r_2} \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right) dr = n \left( \frac{a}{r_1} - \frac{a}{r_2} \right)$$

Wir erhalten demnach als grundlegende Gleichung für den Joule-Thomson-Effekt

$$n(p_1 v_1 - p_2 v_2) - n \left( \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} \right) = n C_v (T_2 - T_1) \quad (219)$$

Es ist zu beachten, daß bei der Entspannung einer Gasmasse stets innere Arbeit gegen die Kohäsionskräfte zu leisten ist, welche bei dem Joule-Thomson-Effekt entweder der Wärmeenergie der Gasmasse oder der in das Gas von außen hineingesteckten Arbeit zu entnehmen ist. Aus Gl. (219) folgt daher, daß, wenn  $p_1 v_1 < p_2 v_2$  ist, d. h. von der Gasmasse eine endliche Arbeitsmenge oder die Arbeitsmenge Null nach außen gegeben wird,  $T_2$  kleiner als  $T_1$  sein muß, also Temperaturerniedrigung eintritt. In diesem Fall hat die Wärmeenergie des Gases sowohl die äußere Arbeit als die innere Arbeit bei der Entspannung zu bestreiten. Ist aber  $p_1 v_1 > p_2 v_2$ , d. h. wird in das Gas von außen Arbeit hineingesteckt, so wird, solange die innen zu leistende Arbeit überwiegt

$$\left[ n \left( \frac{a}{r_1} - \frac{a}{r_2} \right) > n (p_1 v_1 - p_2 v_2) \right],$$

noch Temperaturerniedrigung eintritt, sowie sie aber kleiner wird als die hineingesteckte äußere Arbeit, muß sie in Temperaturerhöhung umschlagen. Da in vielen Fällen die Größe  $p_1 v_1 - p_2 v_2$  neben  $\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}$  zu vernachlässigen ist, so kann in diesen Fällen der Vorgang bei dem Joule-Thomson'schen Versuch als eine adiabatische Gasexpansion ohne äußere Arbeitsleistung aufgefaßt werden<sup>2)</sup>.

Wir wollen nun Gl. (219) in erster Annäherung weiter behandeln, wobei wir weder das Bereich sehr hoher noch das sehr niedriger Drucke im Auge haben. Wir können in Gl. (219) zunächst die Produkte  $p_1 v_1$  und  $p_2 v_2$  vermittle der van der Waal'schen Gleichung auswerten. Aus der Gleichung

<sup>1)</sup> Diese innere Arbeitsleistung kann bei kleinem  $r_1$  und großem  $v_2$  sehr beträchtliche Beträge erreichen.

<sup>2)</sup> Vgl. den sehr interessanten Vortrag von C. Linde, ZS f. d. gesamte Kältetechnik 18, 132—137 (1911).

$$\left(p + \frac{a}{v_1^2}\right)(v_1 - b) = RT$$

folgt

$$p_1 v_1 = RT_1 - \frac{a}{v_1} + bp_1 + \frac{ab}{v_1^2},$$

$$p_2 v_2 = RT_2 - \frac{a}{v_2} + bp_2 + \frac{ab}{v_2^2},$$

Vernachlässigt man näherungsweise die Glieder mit dem Produkt  $ab$  wegen ihrer Kleinheit, so wird aus Gl (219)

$$n \left\{ RT_1(T_1 - T_2) - 2a \left( \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) + b(p_1 - p_2) \right\} = n C_p (T_2 - T_1)$$

Setzt man angenähert für nicht sehr große Drücke

$$C_p = C_v + R$$

und ferner unter Benutzung der allgemeinen Gasgleichung näherungsweise

$$\frac{1}{v_1} = \frac{p_1}{RT_1} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{v_2} = \frac{p_2}{RT_2},$$

so erhält man bei Kleinheit der Differenz  $T_1 - T_2$  gegen  $T_1$

$$n \left\{ \left( \frac{2a}{RT_1} - b \right) (p_1 - p_2) \right\} = n C_p (T_1 - T_2) \quad (220)$$

Da aus Gl (220) die Molzahl  $n$  herausfällt, so ist es klar, daß der Joule-Thomson-Effekt nicht von der Menge des durch die Anordnung (Fig 95) hindurchströmenden Gases abhängt. Der Effekt  $T_1 - T_2$  wird vielmehr nach Gl (220) außer von der Gasart nur von der Druckdifferenz  $p_1 - p_2$  und von der Temperatur  $T_1$  bzw der Durchschnittstemperatur des Gases unmittelbar vor und nach der Drosselstelle abhängen. Man wird also, wie wir uns für die experimentelle Durchführung des Versuches einprägen wollen, nur auf die Konstanz und Größe der Drucke  $p_1$  und  $p_2$  unmittelbar vor und nach der Drosselstelle, sowie auf die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  in ihrer unmittelbaren Nähe zu achten haben, sowie darauf, daß die Entspannungsstelle adiabatisch isoliert ist<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Daß das obige Resultat für den Joule-Thomson-Effekt sich auch ergibt, wenn man nur die unmittelbare Umgebung der Drosselstelle betrachtet, ist klar, da die Entspannung von  $v_2$  auf  $v_1$  nur in ihr stattfindet und in jede durchpassierende kleine Gasmenge von  $\approx B \cdot 10^{-6}$  Mol das dahinter befindliche Gas vom Druck  $p_1$ , der als eine gegenüber der genannten passierenden Gasmenge äußere Kraft zu betrachten ist, unmittelbar vor der Drosselstelle die Arbeit  $10^{-6} p_1 v_1$  hineinsteckt,

Wenn wir die rechte Seite von Gl (220) in Kalorien messen, so haben wir zur Richtigkeit von Gl (220) die linke Seite mit dem kalorischen Äquivalent der Literatmosphäre 24,21 (S 87) zu multiplizieren. Für die Druckdifferenz  $p_1 - p_2 = 1$  Atm erhalten wir also die Näherungsformel

$$T_1 - T_2 = \frac{24,21}{C_p} \left( \frac{2a}{RT_1} - b \right) \quad (221)$$

Um eine richtige Vorstellung von der Größe  $T_1 - T_2$  zu geben, sei erwähnt, daß bei der Wahl des Liters als Volumeneinheit und der Atmosphäre als Druckeinheit sich für 1 Mol Sauerstoff die Konstanten  $a$  und  $b$  zu 1,36 und 0,0316 und die Größe  $RT$  zu 22,4 bei  $0^\circ \text{C}$  ergeben. Mit diesen Konstanten  $a$  und  $b$  lassen sich die Isothermen des Sauerstoffs gut darstellen. Nimmt man noch für  $C_p$  des Sauerstoffs bei  $0^\circ \text{C}$  den Wert 6,9 cal, so erhält man durch Einsetzen dieser Werte in Gl (221) nach (1) Sackur<sup>1)</sup>

$$\frac{24,21}{6,9} \left( \frac{2,72}{22,4} - 0,0316 \right) = 0,31^\circ$$

Die Temperatur des entspannten Sauerstoffs ist also bei  $0^\circ \text{C}$  und einer Druckdifferenz von 1 Atm um  $0,31^\circ$  gegen den nicht entspannten gesunken. Aus der Gl (220) und (221) kann man entnehmen, daß, solange man  $C_p$  als konstant betrachten kann, die bei der Entspannung über eine große Druckdifferenz erzielte Temperaturdifferenz ( $T_1 - T_2$ ) der Druckdifferenz proportional ist, sowie daß sie mit größer werdendem  $T_1$  kleiner wird. Steigert man nämlich bei einem beliebigen Gase die Temperatur  $T_1$  vor der Entspannung bzw die durchschnittliche Temperatur des Entspannungsvoiganges von 0 aufwärts, so geht der Faktor  $\frac{2a}{RT_1}$  von Gl. (221) vom Wert  $\infty$  in immer kleinere Werte über, bis er bei einer bestimmten Temperatur  $T_i$ , der sogenannten „Inversionstemperatur“ nur mehr die Größe  $b$  besitzt. Die der Entspannung um 1 Atm ( $p_1 - p_2 = 1$ ) entsprechende Temperaturdifferenz  $T_1 - T_2$  sinkt dann nach Gl (221) von  $\infty$  auf den Wert 0 herab. Steigert man  $T_1$  noch weiter, so wird  $\frac{2a}{RT_1}$  kleiner als  $b$  und  $T_1 - T_2$  negativ, d h

während die betrachtete Gasmasse von  $10^{-6}$  Mol unmittelbar nach der Drosselstelle durch Ueberwindung der äußeren Kraft  $p_2$  des davon befindlichen Gases die Arbeit  $10^{-6} p_2 v_2$  anspricht. Der Schauplatz der Temperaturänderung beschränkt sich nur auf die Drosselstelle.

<sup>1)</sup> O Sackur, Thermochemie und Thermodynamik, S 78, Berlin, Julius Springer 1912

das Gas erwärmt sich bei der Entspannung. Diese Inversionstemperatur berechnet sich (O Sackur)<sup>1)</sup> z. B. für  $O_2$  zu

$$T_i = \frac{2a}{Rb} - \frac{2,72}{0,031 \cdot 0,082} = 1065^\circ \text{ abs.}$$

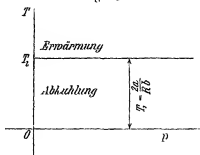
Wie wir aus der Gleichung  $T_i = \frac{2a}{Rb}$  ersehen, ist die Inversionstemperatur das Doppelte derjenigen Temperatur, für welche das  $p$ -Minimum im  $p$ - $v$ ,  $p$ -Diagramm bei  $p = 0$ , d. h. in der Ordinatenachse (Fig. 80) liegt.

Die Inversionstemperatur würde sich nach der eben gegebenen angenäherten Theorie in folgender Weise graphisch (Fig. 96) darstellen.

Da nach der Gl.  $T_i = \frac{2a}{Rb}$  die Inversionstemperatur vom Druck unabhängig ist, so ist der geometrische Ort der Inversionstemperaturen eines Gases bei der Entspannung unter verschiedenen Durchschnittdrücken  $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$  in einem  $p$ ,  $T$ -Diagramm eine zur  $p$ -Achse parallele

Gerade. Entspannt man das Gas z. B. um 1 Atm. bei einem beliebigen Druck  $p$  oberhalb  $T_i$ , so findet Erwärmung, unterhalb  $T_i$ , so findet Abkühlung statt. Es sei schon jetzt erwähnt, daß man sich bei  $H_2$  schon bei Zimmertemperatur weit oberhalb  $T_i$  befindet, d. h. also, daß es sich beim Entspannen erwärmt. Die Gl. (220) und (221) gelten wegen der eingeführten Annäherungen weder für das Gebiet hoher Gasdrücke noch für das kleine, für welche letztere  $T_1 - T_2$  Null werden mußte, während Gl. (221) hierfür eine Unabhängigkeit vom Durchschnittdruck ergibt.

Fig. 96



### Genauere Theorie des Joule-Thomson-Effektes

In exakter Weise ergibt sich die Theorie des Joule-Thomson-Effektes nach W. Thomson folgendermaßen:

Wir wählen die Druckdifferenz bei der adiabatischen Versuchs-

<sup>1)</sup> O. Sackur, *Thermochemie und Thermodynamik*, S. 78, Berlin, Julius Springer 1912.

anordnung Fig 95 unendlich klein. Wir bekommen dann beim Hindurchpressen von 1 Gasmol die Gleichung

$$dU = d\alpha = p v - (p + dp)(v + dv),$$

wo  $p$  und  $v$  Druck und Molvolumen vor der Drosselstelle,  $p + dp$  und  $v + dv$  nach der Drosselstelle sind<sup>1)</sup>. Multiplizieren wir diese Gleichung aus und formen sie um, so erhalten wir

$$dU + v dp + p dv = 0$$

Da nun weiter nach Gl (51) die Änderung der Entropie eines Gasmoles gegeben ist durch

$$dS = \frac{dU + p dv}{T},$$

so ergibt sich weiter aus obiger Gleichung für die Entspannung beim Joule-Thomson-Versuch

$$T dS + v dp = 0$$

Da die Entropie sich als eine Funktion der zwei unabhängigen Zustandsgrößen  $p$  und  $T$  auffassen läßt, so können wir für die beim Joule-Thomson-Versuch eintretende totale Entropieänderung auch schreiben

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp,$$

wo  $dT$  und  $dp$  die bei der Entspannung des Gasmoles auftretende Temperatur- und Druckänderung ist. Setzen wir dies in die Nullgleichung ein, so wird weiter

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + v\right] dp = 0 \quad . \quad (222)$$

Für die partiellen Differentialquotienten der Entropie können wir nun nach M. Planck<sup>2)</sup> andere Ausdrücke einführen. In der Definitionsgleichung für die Entropieänderung eines Gasmoles bei einem beliebigen Vorgang

$$dS = \frac{dU + p dv}{T}$$

können wir  $p$  und  $T$  als die unabhängigen Variablen ansehen und nun das totale Differential  $dS$  bzw. die totalen Differentiale  $dU$  und  $dv$  in partielle nach  $p$  und  $T$  zerlegen. Wir erhalten dann die einleuchtende Gleichung

<sup>1)</sup> Zu positivem  $dv$  gehört negatives  $dp$ .

<sup>2)</sup> M. Planck, Thermodynamik, 9. Aufl., S 128.



$$dS = \frac{dU + p dv}{T} = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \frac{dT}{T} + \\ + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] \frac{dp}{T}$$

Aus ihr und der ohne weiteres klaren Gleichung

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

folgen durch Vergleichung die beiden Ausdrücke

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{T} \quad (223)$$

und

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T}{T} \quad (224)$$

Differenziert man die erste dieser Gleichungen nach  $p$  und die zweite nach  $T$ , so müssen die beidermal erhaltenen Ausdrücke gleich sein, da es auf die Reihenfolge der Differentiation nicht ankommt. Man erhält dann

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial p} + \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + p \frac{\partial^2 v}{\partial T \partial p}}{T} = \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial p \partial T} + p \frac{\partial^2 v}{\partial p \partial T}}{T} - \\ - \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T}{T^2}$$

Hieraus ergibt sich

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

Es werden daher die partiellen Differentialquotienten von  $S$  nach  $T$  und  $p$  nach den Gl (223) und (224) allgemein zu

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (225)$$

und

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (226)$$

Die Gl (225) ergibt sich aus Gl (223), wenn man die Definitionsgleichung von  $C_p$  [Gl (81)] bedenkt

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

in der sich  $\partial U$  und  $\partial v$  auf die Erwärmung von 1 Mol beziehen und wo natürlich

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

ist

Führen wir endlich noch die Gl (225) und (226) in Gl (222) ein, so erhalten wir als exakte Gleichung für den Joule-Thomson-Effekt

$$C_p dT + \left[ r - T \left( \frac{\partial r}{\partial T} \right)_p \right] dp = 0$$

bzw

$$dT = \frac{T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{C_p} dp \quad (227)$$

Diese Gleichung verknüpft die Temperaturänderung  $dT$  eines Gases bei seiner Entspannung durch eine adiabatisch isolierte Drosselstelle, langs der ein Druckgefälle  $dp$  herrscht, mit diesem Druckgefälle. Der Faktor von  $dp$  zeigt wieder an, daß der Effekt von der Gasmenge unabhängig ist, da Zähler und Nenner des Quotienten der Gasmasse in gleicher Weise proportional gehen.

Setzt man in Gl (227) die für ideale Gase gültige Gleichung  $pv = RT$  ein, so erhält man

$$dT = \frac{T \left( \frac{R}{p} \right) - \left( \frac{RT}{p} \right)}{C_p} dp = 0$$

Für ideale Gase ist der Joule-Thomson-Effekt gleich Null. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse für reale Gase bei Einführung der van der Waalschen Zustandsgleichung. Für nicht zu kleine und auch für nicht zu große Drücke ist eine Diskussion des Joule-Thomson-Effektes bei realen Gasen näherungsweise von E. Vogel<sup>1)</sup> bei Gelegenheit einer ausgezeichneten Experimentaluntersuchung (s. weiter unten) gegeben worden.

E. Vogel wendet die Größen  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$  und  $r$  in Gl (227) aus der van der Waalschen Zustandsgleichung näherungsweise aus. Die van der Waalsche Gleichung läßt sich in der Form

$$r - b = \frac{RT}{p} - \frac{a}{p^2} + \frac{ab}{pv^2}$$

schreiben. Für eine näherungsweise Berechnung kann man in den letzten

<sup>1)</sup> E. Vogel, *Dr. Ing. Diss.* München 1910.

beiden Gliedern, die Korrektionsglieder darstellen,  $p v$  nach der allgemeinen Gasgleichung gleich  $R T$  setzen und erhält daher für  $v$

$$v = \frac{R T}{p} - \frac{a}{R T} + \frac{a b p}{R^2 T^2} + b$$

und für

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{R T^2} - \frac{2 a b p}{R^2 T^3},$$

also für

$$T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = \frac{2 a}{R T} - \frac{3 a b p}{R^2 T^2} - b$$

Setzen wir diesen Wert in Gl (227) ein, so bekommen wir

$$dT = A \left( \frac{2 a}{R T} - \frac{3 a b p}{R^2 T^2} - b \right) \frac{dp}{C_p}, \quad (228)$$

wo noch das mechanische Wärmeäquivalent  $A$  eingeführt ist. Man sieht aus Gl (228) zunächst, daß für ein gegebenes  $dp$  ( $z. B. = 1 \text{ Atm}$ ) die Größe  $dT$  nicht allein von der Temperatur  $T$ , sondern auch noch vom Druck  $p$  abhängt, da sowohl das Klammerglied auf der rechten Seite von Gl (228) als  $C_p$  eine Funktion des Druckes sind. Daß die Gl (228) für ganz kleine Drücke infolge der eingeführten Vernachlässigungen nicht gültig ist, erkennt man daran, daß für  $p = 0$ , wo die Größe  $C_p$  einen definierten positiven Wert  $C_p^0$  zeigt, die Gl (228) nicht  $dT = 0$  ergibt. Für kleine Werte von  $p$  geht Gl (228) in Gl (220) über. Eine genaue Diskussion der Abhängigkeit der Größe  $dT$  für eine konstante Druckdifferenz  $dp$  und konstante Temperatur  $T$  vom Druck  $p$  ist wegen der mathematischen Kompliziertheit der van der Waals'schen Gleichung und der komplizierten Abhängigkeit des  $C_p$  vom Druck nicht einfach und soll daher hier unterbleiben. Doch können wir uns in großen Zügen folgendermaßen Aufklärung verschaffen.

Da die Größe  $C_p$  bei allen Drücken einen positiven Wert hat, so erkennt man, daß  $dT$  gleich Null wird, wenn der Klammerausdruck von Gl (228) Null wird, also die Gleichung

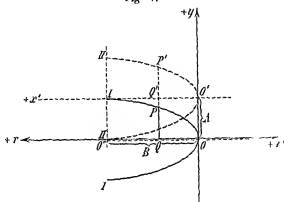
$$\frac{2 a}{R T} - \frac{3 a b p}{R^2 T^2} - b = 0 \quad (229)$$

besteht. Da diese Gleichung für  $T$  quadratisch, dagegen für  $p$  linear ist, so ist klar, daß zu jedem  $p$ -Wert zwei Werte von  $T$  gehören, bei denen  $dT = 0$  wird, dagegen zu jeder Temperatur  $T$  nur ein Wert von  $p$ , bei dem der Joule-Thomson-Effekt verschwindet. Da man Gl (229) auch in der Form

$$\left( T - \frac{a}{R b} \right)^2 = \frac{a^2}{R^2 b^2} - \frac{3 a}{R^2} p$$

schreiben kann, so erkennt man mittels Fig 97, daß dies die Gleichung einer Parabel ist, welche in Fig 98 in einem  $p, T$ -Koordinatensystem graphisch dargestellt ist

Fig 97



Gleichung von I in bezug auf O

$$y = P'Q, \quad x = OQ$$

$$y^2 = 2\pi x,$$

Gleichung von II in bezug auf O'

$$y' = P'Q', \quad x' = O'Q'$$

$$y'^2 = 2\pi x',$$

Gleichung von II in bezug auf O

$$x' = O'Q' = OQ = x$$

$$y' = P'Q' = P'Q - Q'Q = P'Q - O'Q = P'Q - A = y - A$$

$$(y - A)^2 = 2\pi x,$$

Gleichung von II in bezug auf O''

$$y = P'Q = y''$$

$$x = OQ = OO'' - QO'' = B - x''$$

$$(y'' - A)^2 = 2\pi(B - x'') = 2\pi B - 2\pi x''$$

In der die Koordinatentransformation erläuternden Fig 97 ist der Parameter der Parabel, um Verwechslungen zu vermeiden, mit  $\pi$  bezeichnet. Man erkennt durch Vergleich der beiden Gleichungen

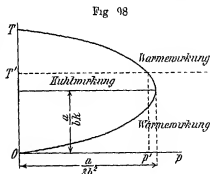
$$\left(T - \frac{a}{Rb}\right)^2 = \frac{a^2}{R^2 b^2} - \frac{3a}{R^2} p$$

$$(y'' - A)^2 = 2\pi B - 2\pi x'',$$

daß die Entfernung  $A$  der Parabelachse in Fig 98 von der Abszissenachse ( $p$ -Achse) gleich  $\frac{a}{bR}$  ist, und daß der Scheitel der Parabel von

der Ordinatenachse  $T$  um die Strecke  $\frac{a}{3b^2}$  absteht. Die Parabel schneidet die Ordinatenachse in den Punkten  $T=0$  und  $T=\frac{2a}{Rb}$ .

Die physikalische Bedeutung von Fig 98 ist nun die folgende. Der Zustand einer gegebenen Gasmasse ist durch Angabe von  $p$  und  $T$  völlig definiert. Entspannt man die Gasmasse um  $dp$  in den Zuständen, welche die Parabelpunkte von Fig 98 symbolisieren, so ist  $dT=0$ , also kein Joule-Thomson-Effekt vorhanden. Bei Entspannung der Gasmasse in Zuständen innerhalb der Parabel tritt Abkühlung, außerhalb der Parabel aber Erwärmung ein. Man sieht dies aus Gl (228), wenn man die Verhältnisse bei einer konstanten Temperatur  $T'$  betrachtet. Für solche Temperaturen  $T'$ , die kleiner als  $\frac{2a}{Rb}$  sind, wird bei nicht zu großen Drucken der Klammerausdruck von Gl (228) positiv, also  $dT$  wegen Negativität von  $dp$  selbst negativ. Es tritt Abkühlung bei der Entspannung ein. Man sieht ferner aus Gl (228), wenn man kleine Druckintervalle ins Auge faßt, für die  $C_p$  als konstant betrachtet werden kann, daß  $dT$  mit wachsendem  $p$  algebraisch genommen wächst, absolut genommen kleiner wird, bis es bei dem der Temperatur  $T'$  entsprechenden Druck  $p'$  (Fig 98) Null wird und bei weiter steigendem Druck das Vorzeichen wechselt, d. h. positiv wird, also Erwärmung der Gasmasse eintritt. Die Gl (228) ist wieder für ganz kleine Drücke unbrauchbar, da sie für  $p=0$  nicht in  $dT=0$  übergeht, wie es theoretisch gefordert werden muß. Da sowohl für den Wert  $p=0$  als  $p=p'$  (Schnittpunkt mit der Parabel)  $dT=0$  wird und im ganzen Gebiet zwischen  $p=0$  und  $p=p'$  eine Abkühlung vorhanden ist, so muß  $dT$  algebraisch genommen von 0 zu einem Minimum fallen, um dann wieder bis auf 0 zu steigen, wenn man mit steigendem  $p$  bei konstantem  $T'$  die Parabel passiert. Außerhalb der Parabel steigt dann das positive  $dT$  kontinuierlich an, wobei jedoch zu bedenken ist, daß die Formel (228) für große  $p$ -Werte nur sehr näherungsweise gilt.<sup>1)</sup>



<sup>1)</sup> Auch für einen konstanten kleinen Druck  $p$  muß, wie man aus Fig 98 sieht, die Abkühlung mit von  $T=0$  steigender Temperatur algebraisch genommen von 0 bis zu einem Minimum fallen, um dann wieder den Wert 0 zu erreichen, wenn man die Inversion-Kurve passiert.

Nach den vorstehenden Erörterungen kann man nun nicht mehr von einem Inversionspunkt, sondern nur mehr von einer Inversionskurve sprechen. Der in der ungefähren Theorie berechnete Inversionspunkt  $T_i = \frac{2a}{bR}$  gewinnt jetzt die Bedeutung der höchsten Temperatur, bei der überhaupt bei der Entspannung noch eine Kühlwirkung erzielt werden kann. Die gerade Linie von Fig 96 ist der obere Anfang der Parabel von Fig 98.

### Experimentelle Versuchsanordnung und experimentelle Resultate

Experimentell ist der Joule-Thomson-Effekt außer von seinen beiden Entdeckern, die  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Luft und  $\text{CO}_2$  bis zu Drucken von 6 Atm zwischen 0 und  $100^\circ\text{C}$  untersuchten, noch hauptsächlich von E. Natanson<sup>1)</sup> ( $\text{CO}_2$  von 2 bis 25 Atm bei  $20^\circ\text{C}$ ), K. Olszewski<sup>2)</sup> (Inversionstemperatur von  $\text{H}_2$   $-80,5^\circ\text{C}$ , von  $\text{N}_2$  und Luft zwischen 20 und 160 Atm), F. E. Kester<sup>3)</sup> ( $\text{CO}_2$  zwischen 0 und  $100^\circ\text{C}$  bis zu Drucken von 40 Atm), W. P. Bradley und C. F. Hale<sup>4)</sup> (Luft zwischen 0 und  $-110^\circ\text{C}$  bis zu Drucken von 204 Atm), W. A. Douglas Rudge<sup>5)</sup> ( $\text{CO}_2$ ), J. P. Dalton<sup>6)</sup> (Luft bei  $0^\circ\text{C}$  bis zu Drucken von 45 Atm) und insbesondere von E. Vogel<sup>7)</sup> in einer bereits erwähnten ausgezeichneten Untersuchung studiert worden.

In den Fig 99 und 100 sind Längsschnitt und Querschnitt zweier verschiedener, für die



<sup>1)</sup> E. Natanson, Ann d Phys. (8), 31, 502 (1897)

<sup>2)</sup> K. Olszewski, Ann d Phys (4), 7, 818 (1903), Phil Mag (6), 13, 722 (1907)

<sup>3)</sup> F. E. Kester, Phys. ZS. 6, 44 (1905), Phys. Rev. 21, 260 (1905)

<sup>4)</sup> W. P. Bradley u. C. F. Hale, Phys. Rev. 29, 278 (1909)

<sup>5)</sup> W. A. Douglas Rudge, Phil Mag (6), 18, 159 (1909)

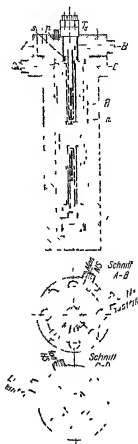
<sup>6)</sup> J. P. Dalton, Comm. Lab. of Phys. London Nr. 109 (1909), mit 2 Tafeln

<sup>7)</sup> E. Vogel, Ueber die Temperaturveränderung von Luft und Sauerstoff beim Stößen durch eine Drosselstelle bei  $10^\circ\text{C}$  und Drucken bis zu 150 Atm, Diss. München 1910, siehe auch ZS. für komprimierte und flüssige Gase 14 (1912), sowie F. Noell, Münch. Ber. 1913, 218–222

Drucke bis 250 Atm und Temperaturen bis 500 ° C konstruierter Durchstromungsapparate wiedergegeben, die E Vogel bei seinen Untersuchungen verwendete. In Fig 99 tritt die hochgedrückte Luft bei *A* in den stahlernen Hochdruckteil *M* ein, in dem ein Beckmanthermometer, das in einer zum Zwecke guter Wärmeleitung mit Quecksilber gefüllten Hülle *T* sich befindet, hineinragt. An *M* schließt sich das gekrümmte Stahlstück *k* an und an dieses das stahlene Niederdruckstück *N*. *D* ist eine zwischen zwei Metallröhen mit Asbest gefüllte, schlecht die Wärme leitende Holzdüse, in der sich der Drosselvorgang abspielt, indem das Gas beim langsamen Passieren der Asbestfasern sich entspannt. Um die Wärmewirkung der Wand des Niederdruckteiles unschädlich zu machen, sind zwei konzentrische Holzrohre *H* und *h* vorhanden, welche den Luftstrom in zwei konzentrische Teile teilen. Nur die Temperatur des inneren Luftkernes wird mit dem Beckmanthermometer *T* gemessen. Bei *B* tritt die entspannte Luft aus. Der Apparat ist von einem mit Schafwolle gefüllten Blechmantel umgeben und wird in einen Thermostaten versenkt. Bei dem zweiten Apparat (Fig 100) tritt die Luft bei *C* in das Stahlgefäß ein, umspült den Kernteil, in den sie von unten eintritt, passiert an einem Widerstandsthermometer *T<sub>1</sub>* vorbei durch die Drosselstelle und verläßt nach abeinmaligem Passieren eines Widerstandsthermometers bei *T<sub>2</sub>* durch *B* den Apparat. Sowohl auf der Hochdruck- als auf der Niederdruckseite befinden sich wieder zwei konzentrische Holzrohre *H* und *h*. E Vogel arbeitete zwar mit hohen Durchschnittdrücken, aber, was sehr wünschenswert ist, nur mit kleinen Druckdifferenzen von ca 6 Atm. Das Gas wurde mit Hilfe eines Kompressors auf der Hochdruckseite zusammengedrückt und auf der Niederdruckseite von ihm abgesaugt. Es machte mit Hilfe des Kompressors einen Kreislauf durch, befand sich aber stets unter hohem Druck. Zur genauen Messung der Druckdifferenz wurde ein Hochdruckdifferentialmanometer konstruiert, dessen Einrichtung in der Originalarbeit zu sehen ist.

Was die numerischen Daten anlangt, so erwähnen wir, daß Joule

Fig 100



und Thomson für die Entspannung von Wasserstoff bei  $6,8^{\circ}\text{C}$  bei einer Druckdifferenz von 1 Atm eine Temperaturerhöhung von  $0,03^{\circ}\text{C}$ , also nur einen sehr kleinen Effekt fanden. Setzt man für  $\text{H}_2$  den Wert von  $a$  zu 0,19, von  $b$  zu 0,023 an (Volumeneinheit 1 l, Druckeinheit 1 Atm) und  $C_p = 6,8$  cal, so berechnet sich (O. Sack u. 1 c) nach Gl (221) für  $p_1 - p_2 = 1$  Atm und  $0^{\circ}\text{C}$  ( $R = 22,4$ ) eine Temperaturerhöhung von  $0,02^{\circ}\text{C}$ . Wasserstoff kommt bei Zimmertemperatur einem idealen Gase sehr nahe. Für die Inversionstemperatur von  $\text{H}_2$  ergibt sich aus der Gleichung

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{0,38}{0,082 \cdot 0,023}$$

den Wert  $240^{\circ}\text{ abs} = -73^{\circ}\text{C}$

Olszewski fand experimentell, daß der Joule-Thomson-Effekt bei  $\text{H}_2$  im Bereich kleiner Drücke bei  $-80,5^{\circ}\text{C}$  von einer Erwärmung bei höheren Temperaturen in eine Abkühlung bei niedrigeren umschlägt.

In Tab 46 sind die Werte der Temperaturerniedrigung  $\Delta\theta$  angegeben, die E. Vogel für Luft und  $\text{O}_2$  bei  $0^{\circ}$  fand, wenn sie bei den Drücken  $P$  stets um 1 Atm entspannt wurden.

Tabelle 46.  
 $0 = 0^{\circ}\text{C}$ ,  $P - p = 1$  Atm

$P$ Atm	$\Delta\theta$ Luft	$\Delta\theta$ Sauerstoff
20	0,260	0,909
40	0,243	0,292
60	0,225	0,275
80	0,208	0,258
100	0,191	0,241
120	0,174	0,224
140	0,157	0,207
160	0,139	0,190

Man sieht, daß  $\Delta\theta$  mit steigendem Druck stark abnimmt. Für Luft von  $0^{\circ}\text{C}$  ergibt sich aus den Daten Vogels der Inversionsdruck zu 300 Atm, während die Berechnung nach der van der Waalschen Theorie infolge der bei hohen Drücken nicht mehr zulässigen Vernachlässigungen nach Gl (229) etwa 200 Atm gibt! — Um eine Vor-

<sup>1)</sup> Bezüglich der Inversionskurve, die außer bei  $T_i = \frac{2a}{bR}$  noch in keinem Punkt exakt beobachtet ist, vgl. man die Arbeiten E. Vogels u. K. Olszewskis. Siehe auch H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung, S. 940 f.



stellung von der beträchtlichen Größe zu geben, die der Joule-Thomson-Effekt bei sehr starker Entspannung insgesamt ergibt (Integralwirkung), seien die Temperaturerniedrigungen  $\Delta\theta$  angeführt, die Bradley und Hale für Luft fanden, wenn sie diese bei den unter  $\theta$  genannten Temperaturen von 204 Atm auf 1 Atm entspannten <sup>1)</sup>

Tabelle 47  
Luft,  $P = 204$  Atm,  $p = 1$  Atm

$\theta$	$\Delta\theta$	$\theta$	$\Delta\theta$
0°	44,6°	-50°	66,4
-10	43,2	-60	72,5
-20	52,1	-70	79,5
-30	56,4	-80	88,2
-40	61,1	-90	99,2



### 3. Weitere Eigenschaften der komprimierten Gase

#### a) Dichte

Es ist ohne weiteres klar, daß die in Abschnitt 1 (S 334 f) mitgeteilten Methoden zur Bestimmung der Kompressibilität bzw der Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten komprimierter Gase gleichzeitig auch indirekte Methoden zur Bestimmung der Dichte dieser komprimierten Gase vorstellen. Aus den mit ihrer Hilfe ermittelten Versuchsdaten läßt sich die Dichte, d. h. die Masse des Gases in 1 ccm bei den verschiedensten Drücken und Temperaturen errechnen. Wir brauchen daher auf diesen Gegenstand nicht weiter einzugehen <sup>2)</sup>

#### b) Spezifische Wärmen, bzw Molekularwärmen der komprimierten Gase

Spezifische Wärme, bzw Molekularwärme bei konstantem Druck

Wir wollen zunächst zusehen, was wir vom theoretischen Standpunkt über die Größen  $c_p$  und  $C_p$  der verdichteten Gase aussagen

<sup>1)</sup> W P Bradley u C F Hale, Phys Rev 20, 258 (1909), weitere Daten siehe bei Landoit Börnstein-Roth, 4 Aufl, S 788 und weiter unten, betreffs des Joule Thomson Effektes in Luft und CO<sub>2</sub>, siehe noch A G Woithing, Phys Rev 33, 217-227 (1911)

<sup>2)</sup> Wir wollen an dieser Stelle nochmals auf die bereits erwähnte Arbeit von O Knoblauch, R Lind u H Klebe, Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Ingenieurwesens, Heft 21 (1905) hinweisen, die mit einer sehr schönen Methode die Dichte und Kompressibilität von Wasserdämpfen zwischen 100 und 180° C und Drücken von 1 bis 8 Atm feststellten. Siehe auch weiter unten

können. Da ist zunächst zu bemerken, daß wir uns bei den verdichteten Gasen in erster Linie an die Thermodynamik als Fühlerin zu halten haben. Die Kinetik gewährt zwar einen viel tieferen Einblick in das Gefüge der Erscheinungen, ist aber für das uns hier interessierende Gebiet noch nicht durchgearbeitet und wird jedenfalls sehr kompliziert sein. Die Thermodynamik hingegen ist zwar eine absolut sichere Fühlerin, da sie sich nur auf die ersten zwei Hauptsätze ohne weitere Hypothesen stützt, befriedigt aber wegen des geringeren Einblicks in die Erscheinungen weniger als die Kinetik.

Wir bleiben zunächst bei konstanter Temperatur und untersuchen, wie sich die Größe  $C_p$ , die wahre Molekularwärme bei konstantem Druck mit dem Druck ändert (Isothermen). Wir haben auf S. 401 die auf 1 Gasmol bezogenen Gl. (225) und (226) abgeleitet

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (225) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad (226)$$

wobei die Größen  $p$  und  $T$  als die unabhängig Variablen aufgefaßt sind. Differenzieren wir Gl. (225) bei konstantem  $T$  nach  $p$  und Gl. (226) bei konstantem  $p$  nach  $T$ , so erhalten wir, da es auf die Reihenfolge der Differentiation nicht ankommt, aus beiden Gleichungen dieselbe Größe

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad (230)$$

Die wichtige Gl. (230) gibt uns streng an, um wieviel sich die Molekularwärme  $C_p$  pro 1 Atm. Druckänderung selbst ändert, vorausgesetzt, daß wir die rechte Seite von Gl. (230) auswerten können. Wissen wir die Zustandsgleichung des Gases, so ist dies stets möglich. Haben wir es zunächst mit einem idealen Gas zu tun, für welches die Gleichung

$$v = \frac{R}{p} T$$

gilt, so ist weiter

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0$$

Aus Gl. (230) folgt dann der uns bereits bekannte Satz, daß die Größe  $C_p$  für ein ideales Gas vom Druck  $p$  unabhängig ist. — Gehorcht das Gas aber einer anderen Zustandsgleichung, z. B. der van der Waalschen, dann ist die Größe  $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$  und somit  $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$  nicht mehr

Null, und man erhält eine Druckabhängigkeit von  $C_p$ . Da die van der Waals'sche Gleichung sich in der Form

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{a}{p^2} + \frac{ab}{p^2} + b$$

schreiben läßt und man in ihr näherungsweise in den Korrektionsgliedern für  $p^2$  den Ausdruck  $RT$  setzen kann

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + \frac{abp}{(RT)^2} + b,$$

so folgt aus ihr

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} - \frac{2abp}{R^2 T^3}$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{2a}{RT^3} + \frac{6abp}{R^2 T^4}$$

Setzen wir dies in Gl (230) ein, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{2a}{RT^2} - \frac{6abp}{R^2 T^3}$$

Diese Gleichung können wir bezüglich  $p$  von 0 bis  $p$  integrieren und erhalten

$$C_p = \int_0^p \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T dp = \frac{2ap}{RT^2} - \frac{3abp^2}{R^2 T^3} + C_{p=0} \quad (231)$$

Weiß man die Konstanten  $a$  und  $b$ , so kann man erstens aus dieser Gleichung die Molekularwärmen  $C_{p=0}$  für den idealen Gaszustand ausrechnen, wenn man  $C_p$  für irgend einen Druck bestimmt hat<sup>1)</sup>. Man kann aber auch andererseits aus  $C_{p=0}$  für jeden Druck  $C_p$  berechnen. Die Integration braucht nicht zwischen den Grenzen 0 und  $p$  durchgeführt zu werden, sondern man kann auch andere Grenzen, z. B. 1 und  $p$  nehmen und erhält dann als Integrationskonstante z. B.  $C_{p=1}$ , die Molekularwärme für 1 Atm Druck. Man sieht auch ohne weiteres, wie wertvoll Gl (230) auch bei Zugrundelegung anderer empirischer oder theoretischer Zustandsgleichungen (s. weiter unten) als der erwähnten ist.

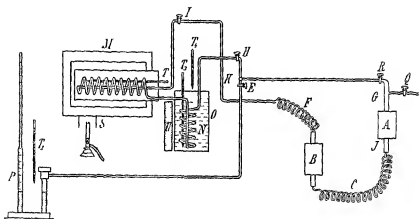
Betrachten wir Gl (231) näher, so erkennen wir zunächst, daß die Integrationskonstante, die nur partiell nach  $p$  integriert wurde, natürlich noch eine Funktion von  $T$  sein kann und sein wird. Uns interessieren jedoch vorläufig nur die Verhältnisse bei konstanter Temperatur

<sup>1)</sup> Siehe z. B. K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. (4), 40, 488 (1913), oder A. Eucken, Beil. Ber. 1912, 146.

Für konstante Temperaturen können wir aus der näherungsweise richtigen Gl. (231) entnehmen, daß die von der Waalssche Gleichung ein Anwachsen der Größe  $C_p$  mit dem Druck erfordert, daß bei weiter wachsendem Druck aber ein Abnehmen von  $C_p$  eintritt und bei kleinen Drucken überwiegt der Einfluß des Gliedes  $\frac{2ap}{RT^2}$ , bei großen Drucken der des Gliedes  $\frac{3abp^2}{R^2T^3}$ . Mit wachsendem  $p$  wird also die

Größe  $C_p$  bei konstant bleibender Temperatur durch ein Maximum gehen. Wir wollen uns nun den experimentellen Untersuchungen über die Variation von  $C_p$  mit dem Druck bei konstanter Temperatur zuwenden. Der erste Experimentator auf diesem Gebiete, H. V. Regnault<sup>1)</sup>, der  $H_2$ , Luft und  $CO_2$  bis zu 12 Atm untersuchte, konnte noch keine Druckabhängigkeit des  $C_p$  feststellen. Er bediente sich bei seinen Untersuchungen einer der Apparatur von Fig. 28 prinzipiell gleichen, bei der jedoch in diesem Falle alle Teile aus starkwandigem Material bestanden. Die Entspannung des Gases nach dem Verlassen des Kalorimeters wurde durch eine Kapillare bewirkt, die an das Ende des

Fig. 101



Kalorimeterrohres angekittet wurde. — Der zweite Experimentator, der die Abhängigkeit der Größe  $C_p$  vom Drucke untersuchte, war S. Lussana<sup>2)</sup>. Die von ihm verwendete Apparatur ist in Fig. 101 abgebildet.

Zwei eiserne Zylinder A und B (27 cm Durchmesser und 50 cm lang)

<sup>1)</sup> H. V. Regnault, *Mém. Acad. Sciences* **26**, 205–228 (1862).

<sup>2)</sup> S. Lussana, *Chim.* (3), **80**, 3, 70, 130 (1894), (4), **2**, 327 (1895), **3**, 92 (1896), **6**, 81 (1897), **7**, 61, 465 (1898), **16**, 456 (1908).

sind durch eine spiralformig gewundene Stahlkapillare  $C$  miteinander verbunden. Der Zylinder  $B$  kann gegen den feststehenden  $A$  gehoben und gesenkt werden. Von  $B$  führt eine zweite spiralformige Stahlkapillare einerseits zu dem einseitig geschlossenen Luftmanometer  $P$ , anderseits über  $J$  nach dem Ueberhitzer  $M$  und von da nach der Spirale  $N$  in dem Kalorimeter  $O$ . Von hier führt ein Weg über  $H$  nach  $A$  oder über  $H$  und  $E$  nach  $B$ . Bei Beginn eines Versuches ist der ganze Zylinder  $A$  bis eben zu dem elektrischen Kontakt  $G$  mit Quecksilber gefüllt, ebenso die Kapillare  $C$  und ein kleiner Teil von  $B$ <sup>1)</sup>. Der ganze übrige Apparat ist von dem zu untersuchenden Gase bekannten Druckes erfüllt. Der Hahn  $E$  ist geschlossen. Durch langsames Senken des Zylinders  $B$  fließt das Quecksilber von  $A$  in der Richtung nach  $B$  ab, bzw. wird das Gas aus  $B$  über  $FJMNH$  nach  $A$  getrieben. Man senkt  $B$  so lange, bis das Quecksilber in  $A$  nur mehr die Höhe des elektrischen Kontaktes  $J$  hat. Da der Raum zwischen  $J$  und  $G$ , sowie Druck und Temperatur daselbst und endlich die Kompressibilität des untersuchten Gases bekannt sind, weiß man auch die Menge des Gases, die man unter konstantem Druck  $p$  durch den ganzen Apparat gehen ließ. Da die Temperatur des Ueberhitzers mit Hilfe des Thermometers  $T_2$  und die des Kalorimeters mit Hilfe von  $T_1$  sowie die Wärmeverluste gemessen werden, weiß man auch die Größe  $C_{T_2} T_{1m,p}$  und dann auch die wahre Molekularwärme  $C_p$ . Nach Vollendung des ersten Versuches werden bei geschlossenen Hähnen  $H$  und  $J$  und offenem  $E$  die Wärmeverluste des Kalorimeters bestimmt und nach Hebung von  $B$  bzw. Zurücktreiben des Gases von  $A$  über  $E, F$  nach  $B$  kann mit derselben Gasmenge der Versuch wiederholt werden.

Lussana untersuchte zunächst  $H_2$ , Luft,  $NO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  und  $C_2H_4$  zwischen 10 und 90° C und bis zu Drucken von 45 Atm. Er fand, daß die spezifische Wärme<sup>2)</sup>  $c_p$  für alle diese Gase mit wachsendem  $p$  zunimmt nach der empirischen Formel

$$c_p = a + b(p - 1),$$

wo  $a$  die spezifische Wärme für 1 Atm. und  $b$  ihre Zunahme pro 1 Atm. Druckzunahme bedeutet<sup>3)</sup>. Die Zahlenwert der Konstanten  $a$  und  $b$  ist in Tab. 48 verzeichnet.

Man sieht, daß z. B. bei Luft die Zunahme von  $c_p$  pro 1 Atm. Drucksteigerung bereits über 1/2 % beträgt. In einer späteren Unter-

<sup>1)</sup>  $B$  ist bei Beginn etwas höher als  $A$ .

<sup>2)</sup> Die Gl. (290) gilt natürlich ebenso für die spezifische Wärme, wenn man die Ausdrücke auf beiden Seiten auf 1 g bezieht.

<sup>3)</sup> Die Formel entspricht der Gl. (231), wenn wir das Glied für  $p^2$  für die noch kleinen Drucke vernachlässigen.

Tabelle 48

Gas	Spez. Wärme $c_p$ bei 1 Atm $a$	ihre Zunahme pro 1 Atm $b$
Wasserstoff	1,402 cal	0,013300
Luft	0,23707 "	0,001498
Stickoxyd	0,22480 "	0,0018364
Methan	0,3915 "	0,003463
Äthylen	0,40387 "	0,0016022

suchung über  $c_p$  der Luft zwischen ca 30—100 Atm und in der Umgebung der Zimmertemperatur faßte Lussana seine Resultate in der Formel

$$c_p = 0,23702 + 0,0015504 (p - 1) - 0,0000019591 (p - 1)^2$$

zusammen<sup>1)</sup> Wenn auch das Maximum mit steigendem Drucke nicht erreicht wurde, laßt doch die Formel auf die Existenz desselben schließen

Endlich seien noch spezielle Zahlenwerte Lussanas für  $c_p$  der Kohlensäure gegeben, die bei konstanter Temperatur ebenfalls ein Anwachsen von  $c_p$  mit dem Druck zeigen (Tab 49)

Tabelle 49

CO<sub>2</sub>

$p$ Atm	28,0°	67,6°	98,1°	114,9°
24,25	0,2882	0,2465	—	—
54,10	0,3257	0,2758	—	—
61,70	0,4384	0,3227	0,3172	0,3138
75,80	0,7315	0,4942	0,461	0,3854
85,40	0,9974	—	0,5972	0,5924
86,90	—	0,6832	—	—

Wir wollen hier gleich darauf hinweisen, daß nach vorläufigen Mitteilungen aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt L Holborn und M Jakob<sup>2)</sup>, die Luft zwischen 20 und 100° C bis zu 50 Atm. untersuchten, in diesem Bereich bisher nur eine Zunahme der Größe  $c_p$

<sup>1)</sup> Man sieht, daß hier auch das negative quadratische Glied von  $p$  entsprechend Gl (231) vorkommt

<sup>2)</sup> L Holborn u M Jakob, Zs f Instakd 32, 124 (1912) und 33, 88 (1913), vgl die Beschreibung der Apparate von L Holborn, M Jakob u Baumann, ib 31, 116 (1911)

für Luft um 1% pro 1 Atm Drucksteigerung im Einklang mit Regnault und im Widerspruch mit Lussana konstanten

A W Witkowski<sup>1)</sup> hat endlich die Abhängigkeit der Größe  $c_p$  vom Druck bei verschiedenen Temperaturen für Luft aus den von ihm gemessenen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ , unter Zugrundelegung von Gl (230) berechnet. Witkowski legte die Gleichung

$$c_p = c_{p=1} - T \int_1^p \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p d p$$

zugrunde und ermittelte zunächst auf graphischem Wege aus den von ihm gemessenen  $\alpha$ -Werten (Fig 86a) die Werte von  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$  und von  $\left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p$  und führte auch die Integration graphisch durch<sup>2)</sup>. Die Größe  $c_{p=1}$  hatte Witkowski<sup>3)</sup> für das Bereich von 0 bis  $-144^\circ \text{C}$  als unabhängig von der Temperatur zu 0,2372 cal gefunden. Die ohne jede Hypothese aus den empirischen Daten ermittelten Isothermen, welche die Abhängigkeit der Größe  $c_p$  von Druck geben, sind in Fig 102 gezeichnet.

Man sieht, daß zunächst alle Isothermen für  $p = 0$  bei 0,2372 cal zusammenlaufen, daß ferner bei  $0^\circ \text{C}$  nur eine sehr kleine Druckabhängigkeit von  $c_p$  vorhanden ist, daß dagegen bei tieferen Temperaturen die Isothermen stark ansteigen und nach Erreichung von Maxima nur sehr wenig fallen. Die Maxima rücken mit sinkender Temperatur immer mehr nach der Seite der abnehmenden Drücke.

Was nun das Verhalten der Größe  $C_p$  bzw  $c_p$  bei konstantem Druck und variabler Temperatur, d. h. die Isobaren anlangt, so können wir zunächst theoretisch bemerken, daß bei bekanntem Temperaturverlauf von  $C_{p=0}$  nach Gl (230) die Werte von  $C_p$  bei allen Drücken und Temperaturen bekannt sind, falls nur die Zustandsgleichung des Gases gegeben ist<sup>4)</sup>. Sehr interessante hierhergehörige experimentelle Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit von  $c_p$  des Wasserdampfes bei konstanten hohen Drücken sind nun von O Knob-

<sup>1)</sup> A W Witkowski, Phil Mag (5), 42, 1 (1896)

<sup>2)</sup> Auf die sehr interessanten rechnerischen Methoden kann hier nicht eingegangen werden. Betreffs derartiger Rechnungen siehe auch M Moutgules, Wien Ber 97, IIa, 1385 (1888) und E H Amagat, J de phys (3), 5, 114 (1896), sowie weiter unten.

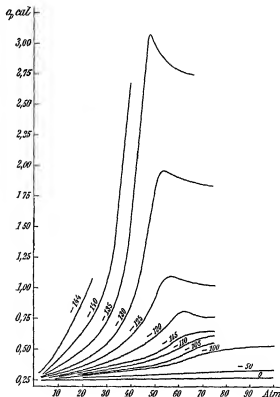
<sup>3)</sup> Siehe die unter 1 genannte Arbeit S 8, wo eine Beschreibung und Abbildung der Apparatur Witkowskis zu finden ist.

<sup>4)</sup> Über die Temperaturabhängigkeit von  $C_{p=0}$  haben wir bereits ausführlich auf S 239 ff gesprochen.

lauch und M Jakob<sup>1)</sup>, sowie O Knoblauch und H Mollier<sup>2)</sup> angestellt worden. Die von ihnen benutzte Apparatur ist in ihren Hauptteilen in Fig 103 dargestellt.

Der in einem in Fig 103 nicht gezeichneten Dampfkessel erzeugte Wasserdampf tritt nach Passieren eines ebenfalls nicht gezeichneten ersten Wasserabscheiders (zur Entfernung der noch nicht verdampften Wassertropfen) in einen zweiten Wasserabscheider A. In ihm trifft der Dampf auf eine Metallplatte und wird zu einer Richtungsänderung

Fig 102



gezwungen. Von A geht der Wasserdampf in den Vorheizer V, der mit Gas geheizt wird. Der Dampf tritt in die äußere Rohrschlinge

<sup>1)</sup> O Knoblauch u M Jakob, Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Ingenieurwesens, Heft 95 u 96, S 139—152, Berlin, J Springer (1906), ZS D Ing 51, 81 (1907)

<sup>2)</sup> O Knoblauch u H Mollier, Mitteilungen über Forschungsarbeiten, Heft 108 u 109, S 79—106 (1911), ZS D Ing 55, 665 (1911), vgl auch M Jakob, ZS D Ing 56, 1980 (1912)



von unten ein, stromt in ihr nach oben, geht durch die innere Schlange nach unten und durch das zentrale weitere Rohr  $B$  wieder nach oben. Das zentrale weitere Rohr  $B$  enthält 60 engmaschige Eisendrahtsiebe zur völligen Abscheidung der Wassertropfen und zur gleichmäßigen Durchmischung und Erhitzung des Dampfes. Der Dampf wird von

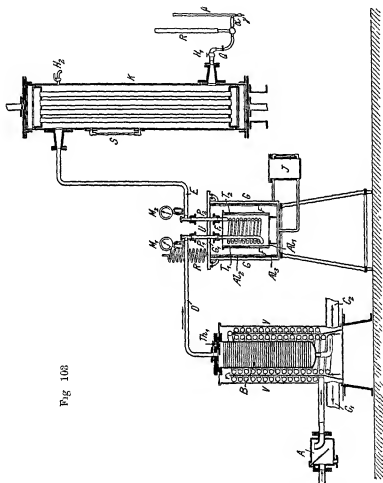


Fig. 103

den Heizgasen der unten aufgestellten Bunsenbrenner umspült, die Temperatur des austretenden Wasserdampfes wird mit Hilfe des Thermoelementes  $Th_1$  gemessen. Durch  $D'$  gelangt der Dampf weiter in den Ueberhitzer  $U$ , in dem ihm eine bekannte Menge elektrischer Energie zugeführt wird, wodurch sich seine Temperatur um eine gemessene Größe steigert. Von  $U$  gelangt der Dampf zur Messung seiner Menge in den Oberflächenkondensator  $K$ , wo er zu flüssigem Wasser kondensiert.

sieht und. Dieses verläßt bei  $H_1$  den Apparat und wird gewogen. Der Kondensator wirkt in der Weise, daß sein Rohrsystem von kaltem Wasser innen durchflossen wird<sup>1)</sup>. Der heiße Wasserdampf schlägt sich dann an der Außenfläche der kalten Rohren nieder. Durch die Kondensation des Wasserdampfes, bedarf es keines Druckventiles zum Abschluß des Apparates nach außen. Während nämlich in der ganzen Apparatur bis zum Eintritt des Dampfes in den Kondensator der Druck des Wasserdampfes von mehreren Atmosphären herrscht, ist in dem Kondensator nur der Druck von 1 Atm. vorhanden, da aus dem Wasserdampf-Luft-Gemisch im oberen Teil des Kondensators der Wasserdampf nach unten zu völlig verschwindet<sup>2)</sup>. — Die eiserne Dampfschlange<sup>3)</sup> des Uebelitzers  $U$  befand sich bei einigen Versuchen in einem Oel- oder Salpeterbad, in welches auch ein elektrischer Heizkörper zur Wärmezufuhr tauchte, bei anderen Versuchen in einem Luftbade. In diesem letzten Falle war der elektrische Heizdraht direkt, aber isoliert auf die Rohrschlange gewickelt. Bei den Versuchen mit Flüssigkeitsbädern war  $F$  aus Eisen, bei denen mit Luftbad aus Kupfer. Zum Wärmeschutz befand sich  $F$  in einem doppelwandigen Eisenzylinder  $G$ , dessen Hohlraum durch Wasserdampf aus  $J$  auf der Temperatur  $100^\circ$  gehalten wurde<sup>4)</sup>. Innerhalb  $F$  und zwischen  $F$  und  $G$  befinden sich drei Aluminiumzylinder  $Al_1$  bis  $Al_3$ , um die Wärmestrahlung herabzusetzen. Zwischen die Zu- und Ableitungsrohre des Wasserdampfes einerseits und die Rohrschlange in  $U$  anderseits waren zwei Porzellanröhren  $P_1$  und  $P_2$  zwecks Wärmesolation mit Stopfbuchsen eingesetzt, in diese Porzellanröhren waren wieder gasdicht zwei Thermoelemente zur Messung der Temperatur des ein- und austretenden Wasserdampfes eingeführt<sup>5)</sup>. Auch die Temperatur des Kupferzylinders  $F$  wurde durch zwei Thermometer  $T_1$  und  $T_2$ , sowie durch ein auf ihn außen isoliert aufgewickelter Widerstandsthermometer gemessen.

Nennt man die während eines Versuches zugeführte elektrische Energie  $W$ , die durch Strahlung und Leitung verlorene<sup>6)</sup>  $V$ , die Menge

<sup>1)</sup> Diese Wasserzirkulation ist natürlich von dem Dampfraum völlig getrennt.

<sup>2)</sup> Luft ist in dem Kondensator von vornherein (vor Beginn des Versuches) vorhanden.

<sup>3)</sup> Innen mit Kupfer ausgekleidet.

<sup>4)</sup>  $R$  ist ein Rückflußkühler,  $M_1$  und  $M_2$  zwei Manometer.

<sup>5)</sup> Ueber die genaue Montierung der Thermoelemente siehe Fig. 4 der sehr interessanten Arbeit.

<sup>6)</sup> Die Größe  $V$  wurde nach Abstellung des Dampfstromes gemessen, indem die elektrische Energie festgestellt wurde, die die Temperatur des Widerstandsthermometers und von  $T_1$  und  $T_2$  auf derselben Höhe erhält, wie während des Versuches.

des hindurchgestromten Dampfes in Gramm  $G$ , die Eintrittstemperatur  $\Theta_1$ , die Austrittstemperatur  $\Theta_2$ , so gilt die Gleichung

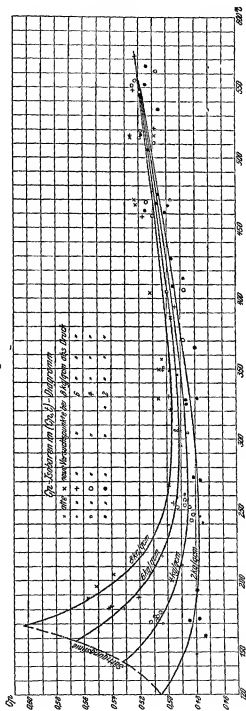
$$c_p = \frac{IV - V}{G(\Theta_2 - \Theta_1)}$$

Da das Temperaturintervall  $\Theta_2 - \Theta_1$  stets klein war, kann die obige Größe stets als wahre spezifische Wärme der Temperatur  $\frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2}$  angesehen werden

Die Resultate der Versuche von O Knoblauch, M Jakob und H Mollier, die ein Temperaturbereich von 120° C bis 550° C und Drücke von 2–8 Atm umfassen, sind in Fig 104 graphisch dargestellt<sup>1)</sup>

Man sieht zunächst, daß bei hohen Temperaturen (550°) die Isobaren fast völlig zusammenfallen. Man hat dann keine Druckabhängigkeit der spezifischen Wärmen bei konstanter Temperatur, der Wasserdampf verhält sich wie ein ideales Gas. Zeichnet man sich für jede einzelne Beobachtungstemperatur die  $c_p$ -Isothermen, so kann man aus den beobachteten  $c_p$ -Werten bei höheren Drücken auf die

Fig 104



<sup>1)</sup> In Fig 104 sind als Ordinaten die spezifischen Wärmen aufgetragen, die Knoblauch mit  $c_p$  bezeichnet

für  $p = 0$  extrapolieren. Würde man diese extrapolierten Werte in Fig. 104 eintragen und die Isobare der spezifischen Wärme für  $p = 0$  zeichnen, so würde sie nahezu eine gerade Linie ergeben, die von  $c_p = 0,45$  bei  $120^\circ \text{C}$  nach  $c_p = 0,52$  bei  $560^\circ \text{C}$  läuft. Man findet also ein Anwachsen von  $c_p = 0$  mit der Temperatur entsprechend dem Auftreten der Atomschwingungen im  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül. Verfolgt man aber die Isobaren der hohen Drücke nach dem Gebiet der tieferen Temperatur zu, so sieht man, daß diese Isobaren durch ein Minimum hindurchgehen und dann stark ansteigen. Die Isobaren enden bei ganz bestimmten Temperaturen, bei denen der Wasserdampf unter dem Versuchsdruck gesättigt ist, d. h. bei denen Kondensation des Wasserdampfes eintritt, oder mit anderen Worten, sein Existenzgebiet aufhört (s. w. u.). — Wir wollen gleich betonen, daß dasselbe Verhalten wie Wasserdampf auch andere Gase zeigen. So hat z. B. R. Plank<sup>1)</sup> den gleichen Verlauf der Isobaren der Stickstoffdämpfe zwischen  $-200^\circ \text{C}$  und  $+100^\circ \text{C}$  aus den thermischen Daten berechnet und ebenso können wir einen derartigen Verlauf der  $c_p$ -Isobaren von  $\text{CO}_2$  aus den Daten Lussanas (Tab. 49) erkennen. — Der Verlauf der Isobaren von  $c_p$  läßt sich qualitativ auf dem Boden der van der Waalsschen Theorie deuten. Führt man 1 g Wasserdampf bei konstantem Druck soviel Wärme zu, daß sich seine Temperatur um  $1^\circ$  erhöht, so dient diese Wärme erstens zur Erhöhung der kinetischen Energie der Moleküle, sowie der Schwingungsenergie der Atome im Molekül und zweitens zur Leistung äußerer Arbeit. Bei höheren Temperaturen sind auch bei hohen Drücken nur diese beiden Wirkungen der zugeführten Wärme vorhanden, von denen die Erhöhung der Schwingungsenergie der Atome ein Ansteigen von  $c_p$  mit der Temperatur bedingt. Bei tiefen Temperaturen (linkes Ende der Isobaren) und nicht zu kleinen Drücken hat die zugeführte Wärme noch eine dritte Leistung zu vollbringen, nämlich die Moleküle entgegen den van der Waalsschen Anziehungskräften voneinander zu entfernen. Diese dritte Leistung überwiegt bei tiefen Temperaturen und nicht zu kleinen Drücken die beiden anderen beträchtlich und zwar ist im Sinne der Theorie diese Leistung umso größer, je tiefer die Temperatur und je größer der Druck, bzw. je kleiner das spezifische Volumen des Dampfes ist. — Wir können also zusammenfassend sagen, daß, wenn wir von tiefen Temperaturen und nicht zu kleinen Drücken ausgehen, bei der Erwärmung des Wasserdampfes bei konstantem  $p$  in erster Linie nur die Arbeit zur Entfernung der Moleküle voneinander zu leisten ist, die mit steigender Temperatur kleiner wird. Es nimmt also zuerst  $c_p$

<sup>1)</sup> R. Plank. Phys. ZS. **11**, 638–643 (1911), ZS. für die gesamte Kälteindustrie **17**, 81–85, 129–134 (1910). Die Arbeit ist auch insbesondere wegen der rechnerischen Methodik interessant.

mit steigender Temperatur ab. Ist die Temperatur genügend hoch, so wird diese innere Arbeitsleistung klein und es überwiegt der Einfluß der pro Grad zu leistenden Erhöhung der Schwingungsenergie der Atome, welche Leistung pro Grad mit der Temperatur wächst, daher steigt auch die spezifische Wärme  $c_p$  mit der Temperatur nach Durchlaufen eines Minimums an<sup>1)</sup>

### Spezifische Wärme bzw. Molekularwärme bei konstantem Volumen

Für die Abhängigkeit der Größen  $c_v$  bzw.  $C_v$  vom Volumen  $v$  können wir eine der Gl (230) für die Abhängigkeit von  $c_p$  bzw.  $C_p$  von  $p$  völlig analoge aufstellen, wenn wir folgendermaßen vorgehen. Wir sehen jetzt nicht  $T$  und  $p$  als die unabhängig Variablen an, sondern  $T$  und  $v$ , und bilden daher nicht die Differentialquotienten der Entropie von Gl (225) und (226), nämlich

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \text{ und } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \text{ sondern } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \text{ und } \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T$$

Die Überlegungen zur Bildung dieser Differentialquotienten sind wieder analog denen von S. 400

<sup>1)</sup> Diese Deutung der Isobaren dürfte bei höheren Drücken jedenfalls das Richtige treffen da sich thermodynamisch (s. w. u.) zeigen läßt, daß für jedes Gas die Isobare des kritischen Druckes (s. w. u.) an ihrem unteren Ende, d. h. bei der kritischen Temperatur (s. w. u.) den Wert  $+\infty$  aufweist (S. 425), also diese Isobare für jedes Gas den charakteristischen Verlauf von Fig. 104 zeigt. W. Neinst u. H. Levy [W. Neinst, Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 813, 836 (1909), 12, 565 (1910), H. Levy, ib. 11, 828 (1909), Inaug.-Diss. Univ. Berlin 1910, siehe auch E. Bose, ZS. f. Elektrochem. 14, 269 (1908)] konnten für das Gebiet der von Knoblauch und seinen Mitarbeitern untersuchten relativ kleinen Drücke zeigen, daß sich das thermische Verhalten des Wasserdampfes auch quantitativ erklären läßt, wenn man die Bildung von Wasserdoppelmolekülen ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) bei tieferen Temperaturen annimmt, die neben den einfachen  $\text{H}_2\text{O}$  Molekülen existieren. Nach Neinst und Levy sollen dann in dem von Knoblauch untersuchten Druckgebiet für beide Molekülarten die idealen Gasesetze gelten und an Stelle der Arbeit zur Entfennung der einfachen Moleküle voneinander die zur Trennung der Doppelmoleküle in einfache treten. Wir werden auf diese sehr bemerkenswerten Untersuchungen in der chemischen Statik zu sprechen kommen. Die Verhältnisse könnten so liegen, daß bei tiefen Temperaturen und relativ niedrigen Drücken eine Gruppe von Gasen, die keine Doppelmoleküle bildet, ein stetiges Sinken der  $c_p$  Isobare bis zum Sättigungspunkt zeigt, und eine zweite Gruppe von Gasen, die Doppelmoleküle bildet, das Ansteigen der  $c_p$  Isobare aufweist. Bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken müssen aber alle Gase, sei es, daß sie Doppelmoleküle bilden oder nicht, ein starkes Ansteigen der  $c_p$  Isobaren mit sinkender Temperatur zeigen. Bezüglich des Wasserdampfes vgl. auch noch E. Wertheimer, Dinglers Polytechnisches Journal 326 (1911) und ZS. phys. Chem. 83, 260 (1913).

Wir haben nach M. Planck<sup>1)</sup> pro Mol

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p}{T} dV$$

und die ohne weiteres erleuchtende Gleichung

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

Es gilt somit weiter, da  $dT$  und  $dV$  voneinander unabhängig sind

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{und} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p}{T}$$

Wir differenzieren nun die erste Gleichung nach  $V$  und die zweite nach  $T$  und bekommen

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{T} = \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p}{T^2}$$

Daher wird weiter

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (232)$$

Berücksichtigen wir Gl (83) und Gl (232), so wird aus den Differentialquotienten der Entropie

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (233) \quad \text{und} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (234)$$

Diese Gleichungen sind den Gl (225) und (226) völlig analog. Wir differenzieren nun Gl (233) nach  $V$  und Gl (234) nach  $T$  und erhalten

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$$

und somit

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V, \quad (235)$$

welche Gleichung analog Gl (230) ist. Sie sagt aus, wie sich die Molekularwärme  $C_V$  eines Gases mit seinem Volumen  $V$  ändert.

Haben wir zunächst ein ideales Gas, so gilt für dieses

$$p = \frac{R}{V} T, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}, \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = 0$$

Für ein ideales Gas ist, wie wir bereits wissen,  $C_V$  vom Molekular-

<sup>1)</sup> M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 3. Aufl., S. 124

volumen unabhängig. Gehört das Gas der van der Waals'schen Gleichung, so gilt

$$\mu = \frac{RT'}{1-b} - \frac{a}{T'^2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T'}\right)_v = \frac{R}{1-b}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T'^2}\right)_v = 0$$

Es soll also nach Gl (235) auch für ein Gas, welches der van der Waals'schen Gleichung gehorcht, die Größe  $c_v$  vom Molekulavolumen  $v$  unabhängig sein<sup>1)</sup>

Die Abhängigkeit der Größe  $c_v$  bzw.  $c_p$  vom Druck ist nun von J. Joly<sup>2)</sup> experimentell untersucht worden. Er bediente sich hierbei des von ihm erfundenen Dampfkalometers. Joly konstatierte z. B. für Luft, daß sich die Größe  $c_v$  zwischen Zimmertemperatur und 100° C von 1 Atm bis 25 Atm nur um 1/2 % vermehrte. Ebenso zeigte sich bei Wasserstoff nur eine sehr geringe Druckabhängigkeit. Dagegen ist eine stärkere, wenn auch noch immer kleine Druckabhängigkeit bei CO<sub>2</sub> festzustellen, wie sich aus Tab. 50 ergibt.

Tabelle 50

$p$ Atm	$c_v$ 12–100° C
1	0,1654
7,20	0,16841
12,20	0,17054
16,87	0,17141
20,90	0,17305
21,66	0,17386

Die  $c_v$ -Zahlen geben die mittlere spezifische Wärme zwischen 12° und 100° C, die wegen der geringen Temperaturabhängigkeit von  $c_v$  in diesem kleinen Temperaturgebiet gleich der wahren spezifischen Wärme zu setzen ist.

Weiter wollen wir noch erwähnen, daß A. W. Witkowski<sup>3)</sup> die Abhängigkeit der Größe  $c_v$  vom Druck bei Luft für tiefe Temperaturen berechnet hat, wobei er die von ihm ermittelten  $c_p$ -Werte zugrunde legte. Witkowski benutzte hierbei eine Beziehung zwischen  $c_p$  und  $c_v$

<sup>1)</sup>  $c_v$  muß dann natürlich auch von  $p$  unabhängig sein.

<sup>2)</sup> J. Joly, Proc. Roy. Soc. 41, 352 (1886), Phil. Trans. A, 182, 73 (1892), 185, 943 (1894). Siehe auch eine bereits erwähnte Arbeit von A. Eucken, Beil. Ber. 1912, 141 in welcher eine Apparatur zur Messung von  $c_v$  bei verschiedenen Drücken angegeben ist.

<sup>3)</sup> A. W. Witkowski, Phil. Mag. (7), 42, 257 (1896).

bzw  $C_p$  und  $C_v$ , die wir folgendermaßen nach M. Planck<sup>1)</sup> ableiten können. Nach Gl (81) bzw S 401 gilt die Definitionsgleichung für  $C_p$

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

Berücksichtigt man die ohne weiteres klare Gleichung

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

so erhält man

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = C_v + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

Aus dieser Gleichung im Verein mit Gl (232) folgt endlich

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (236)$$

Diese wichtige Gleichung, die für ein ideales Gas den Wert  $R$  annimmt,

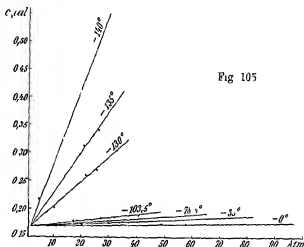


Fig 105

gibt unabhängig von jeder Hypothese die Größe der Differenz der beiden Molekularwärmen bzw spezifischen Wärmen eines Gases an<sup>2)</sup>. Die ver-

<sup>1)</sup> M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 3. Aufl., S. 57

<sup>2)</sup> Die Gl (236) wollen wir für spätere Zwecke noch umformen. Betrachten wir  $v$  und  $T$  als die unabhängigen Variablen, die den Zustand irgend einer physikalisch oder chemisch homogenen Substanz definieren, so gilt für eine Druckänderung allgemein

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv$$

Setzen wir  $dp = 0$ , so sind die Änderung  $dT$  und  $dv$  isobar, also miteinander verknüpft und es folgt



mittels Gl (236) aus den  $c_p$ -Werten und den Zustandsdaten der Luft von Witkowski ermittelten  $c_v$ -Werte in Abhängigkeit vom Druck zeigt Fig 105

Man sieht, daß die  $c_v$ -Isothermen bei allen Temperaturen nahezu gerade Linien sind, die sich für 0 Atm bei 0,169 cal schneiden. Bei kleinen Drücken ist in dem untersuchten Temperaturbereich die Größe  $c_v$  von der Temperatur kaum abhängig. Weiter sieht man, daß bis  $-100^\circ$  die  $c_v$ -Isothermen auch bis zu großen Drücken nur eine kleine Druckabhängigkeit zeigen, während die bei tieferen Temperaturen stark mit dem Druck ansteigen.

### Verhältnis der spezifischen Wärmen bzw Molekular- wärmen $\alpha$

Wir wollen uns noch kurz über die Größe  $\alpha$  bei komprimierten Gasen orientieren. Vom thermodynamischen Standpunkt können wir zunächst eine interessante Beziehung zwischen  $\alpha$  und den beiden Elastizitäten eines Gases aufstellen.

Wir zeichnen uns in ein  $p v$ -Diagramm (Fig 106) ein unendlich kleines Stück  $BC$  einer Isotherme des Gases von der Temperatur  $T$  und ein unendlich kleines Stück  $BA$  der durch  $B$  gehenden Adiabate. Die Linie  $HC$  sei parallel der  $v$ -Achse,  $HB$  parallel der  $p$ -Achse. Der isotherme Elastizitätskoeffizient oder die isotherme Elastizität  $e_T$  des Gases ist dann definiert durch die Gleichung

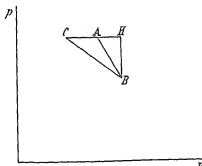
$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}$$

Durch Einführung dieser letzten Gleichung in Gl (236) folgt

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} \quad (236a)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich zeigen, daß beim kritischen Punkt (s w u), wo  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$  ist, die Größe  $C_p$  unendlich wird, weil  $C_v$  und  $\frac{\partial p}{\partial T}$  endliche Werte beibehalten. Trotzdem braucht man zur Erwärmung von 1 Mol Dampf um 1 Grad beim kritischen Punkt nur eine endliche Wärmemenge, da  $C_p$  nur für ein unendlich kleines Temperaturgebiet  $dT$  unendlich groß ist.

Fig 106



$$e_1 = dp \left( - \frac{d\iota}{\iota} \right) = - \iota \left( \frac{\partial p}{\partial \iota} \right)_r \quad (237)$$

Die isotherme Elastizität ist gleich dem Quotienten aus einer kleinen Druckzunahme und der dadurch hervorgerufenen relativen Volumabnahme. Sie ist gleich dem reziproken Wert der isothermen Kompressibilität und mißt die Kraft, mit der das Gas einer isothermen Volumänderung widersteht. In den Bezeichnungen von Fig. 106 gilt

$$e_1 = - \iota \frac{HB}{HC},$$

wo  $\iota$  das zu  $B$  gehörende Volumen ist und die Strecke  $HU$  wegen der Volumverminderung negativ zu nehmen ist. Die adiabatische Elastizität  $e_s$  ist dagegen definiert durch die Gleichung:

$$e_s = dp \left( - \frac{d\iota}{\iota} \right) = - \iota \left( \frac{\partial p}{\partial \iota} \right)_s,$$

wo die Änderungen  $dp$  und  $d\iota$  langs der Adiabaten zu nehmen sind oder der partielle Differentialquotient von  $p$  nach  $\iota$  bei konstanter Entropie  $S$  zu bilden ist. Die reversibel adiabatischen Zustandsänderungen zeichnen sich ja nach S. 145 dadurch aus, daß bei ihnen die Entropie  $S$  konstant bleibt. In den Bezeichnungen von Fig. 106 gilt also

$$e_s = - \iota \frac{HB}{HA},$$

wo wieder  $HA$  negativ zu nehmen ist. Wir bilden nun den Quotienten beider Elastizitäten

$$\frac{e_s}{e_1} = \frac{HC}{HA}.$$

Da die Strecken  $HA$  und  $HC$  sich auf unendlich kleine Zustandsänderungen bei konstantem Druck  $p$  beziehen, so wird das Verhältnis  $HC/HA$  das gleiche sein, wie das der bei diesen Zustandsänderungen ausgetauschten Wärmemengen  $q_{HC}/q_{HA}$ . Es gilt dann

$$\frac{e_s}{e_1} = \frac{HC}{HA} = \frac{q_{HC}}{q_{HA}}.$$

Nun läßt sich aber weiter leicht zeigen, daß die bei der Zustandsänderung  $HA$  ausgetauschte Wärme gleich der bei der Zustandsänderung  $HB$  ausgetauschten ist. Führt man nämlich das Gas in einem reversiblen Kreisprozeß von  $B$  nach  $H$ ,  $A$  und nach  $B$  zurück, so gilt

$$\frac{q_{BH}}{T} + \frac{q_{HA}}{T} = 0,$$

da auf der Adiabate keine Wärmemenge ausgetauscht wird und die

Temperatur überall nur unendlich wenig von  $T$  verschieden ist. Es folgt somit

$$q_{BH} = -q_{HA} \quad \text{oder} \quad q_{HA} = q_{HB}$$

Somit wird weiter

$$\frac{c_v}{c_l} = \frac{q_{Hl}}{q_{HA}} = \frac{q_{Hl}}{q_{HB}} = \frac{q_{Cl}}{q_{BH}}$$

Wenn zum Punkt  $B$  in Fig 106 die Temperatur  $T$  gehört, so muß zu  $H$ , d. h. einem größeren Druck bei gleichem  $v$ , eine höhere Temperatur  $T + dT$  gehören. Man sieht dann ohne weiteres, daß die Wärme  $q_{BH}$ , die bei Erwärmung des Gases von  $T$  auf  $T + dT$  bei konstantem  $v$  aufgenommen wird, gleich  $c_v dT$  bzw.  $C_v dT$  ist, je nachdem, ob sich das Diagramm (Fig 106) auf 1 g oder 1 Mol bezieht. Die Wärmemenge  $q_{Cl}$  ist dann die Wärme, die das Gas bei Erwärmung von  $T$  auf  $T + dT$  bei konstantem  $p$  aufnimmt, also gleich  $c_p dT$  bzw.  $C_p dT$ . Wir haben somit weiter

$$\frac{c_v}{c_l} = \frac{c_p}{c_l} = \frac{C_p}{C_l} = \gamma \quad (238)$$

Die adiabatische Elastizität dividiert durch die isotherme ist gleich dem Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volumen<sup>1)</sup>. Setzen wir noch die partiellen Differentialquotienten für  $c_v$  und  $c_l$  ein, so bekommen wir

$$\gamma = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_l} \quad (239)$$

Wir wollen noch insbesondere hervorheben, daß, wie man aus der Art der Ableitung der Gl (230), (235), (236) und (239) ersieht, diese Gleichungen für jeden physikalisch oder chemisch homogenen Körper gelten müssen, gleichgültig ob er gasförmig, flüssig oder fest ist.

Was die experimentellen Bestimmungen der Größe  $\gamma$  bei komprimierten Gasen anlangt, so sind hier hauptsächlich die bei W. Röntgen ausgeführten Arbeiten von S. Valentiner<sup>2)</sup> und von P. P. Koch<sup>3)</sup> nach der Kundtschen Staubfigurenmethode zu nennen. Während Valentiner die Größe  $\gamma$  für Stickstoff von 10 bis 120 cm Hg bei  $-190^\circ\text{C}$  untersuchte, maß P. P. Koch in seiner ausgezeichneten Arbeit die  $\gamma$ -Werte für Luft bei  $0^\circ$  und  $-79,3^\circ\text{C}$  und Drucken von 0 bis 200 Atm.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu J. H. Poynting u. I. I. Thomson, A Textbook of Physics, Vol. 3, 2. Aufl., S. 288, London, Charles Griffin and Co. 1906.

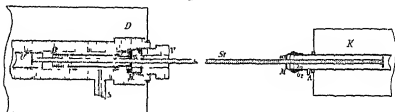
<sup>2)</sup> S. Valentiner, Ann. d. Phys. (4), **15**, 74–106 (1904), siehe auch A. Restelmeyer u. S. Valentiner, ib. (4), **15**, 61–78 (1904).

<sup>3)</sup> P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4), **26**, 551–579 (1908), **27**, 311–345 (1908).

Der wesentlichste Teil der Koch'schen Versuchsanordnung ist in Fig 107 wiedergegeben

Ein Stahlstab  $S$  von ca 1 m Länge mit Stahlplatten an seinen Enden trägt in dem Abstand von  $\frac{1}{4}$  seiner Länge von seinem einen Ende bei  $M_1$  eine angelotete Messingplatte, bei  $M_2$  eine Messinghülse  $M_1$  und  $M_2$  dienen zum Ansetzen des Druckrohres  $D$  bzw des Kontrollrohres  $K$ . Das Druckrohr (100 cm lang und 3,4 cm Durchmesser) war ein Stahlzylinder, an den mit Hilfe des Verschlussstückes  $V$  der Stahl-

Fig 107



stab  $S$  festgeklemmt wurde<sup>1)</sup> In dem Stahlrohr selbst befand sich das gläserne Untersuchungsrohr  $U$  mit Lycopodium. Das ganze durch  $S$  mit Luft von hohem Druck zu füllende Druckrohr befindet sich in einem Eisbad oder in einem Ätherkohlenäuregemisch. Auf der anderen Seite ragt der Stahlstab  $S$  in das gläserne Kontrollrohr  $K$  hinein, das ebenfalls Lycopodium enthält, aber nur mit Luft von 1 Atm gefüllt wird.  $K$  befindet sich auf  $0^\circ \text{C}$ . Beim Anreiben des Stahlstabes wird in beiden Luftsäulen der gleiche Ton der Schwingungszahl  $\nu$  angeregt. Es bilden sich die Kundtschen Staubfiguren, die nach dem Auseinandernehmen der beiden Rohre ausgemessen werden.

Wir hatten nun auf S 201 die Gl (101) für die Schallgeschwindigkeit abgeleitet:

$$c^2 = - \frac{v}{d} \frac{dp}{dv}$$

In dieser Gleichung können wir zunächst  $v$  als das Volumen von 1 g des Gases auffassen und dann weiter den Differentialquotienten als partiellen bei konstanter Entropie schreiben, da wir die Schallerschwingungen als reversibel adiabatisch ansehen können. Wir kommen so zu der Gleichung

$$c^2 = - \nu^2 \left( \frac{\partial p}{\partial \nu} \right)_s$$

<sup>1)</sup> Zwischen  $M_1$  und  $V$  ein Messingring sowie Lederdichtung  $B$  ist ein Bolometer zur Temperaturmessung.

Führen wir nun Gl (239) ein, so bekommen wir

$$c^2 = - \kappa v^2 \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$$

oder

$$\kappa = - \frac{c^2}{v^2} \cdot \frac{1}{\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} \quad (240)^1$$

Für 0° C gilt dann die Gleichung

$$\kappa_0 = - \frac{c_0^2}{v_0^2} \cdot \frac{1}{\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T=273}}$$

Aus beiden Gleichungen folgt

$$\kappa = \kappa_0 \left( \frac{c}{c_0} \right)^2 \left( \frac{v_0}{v} \right)^2 \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T=273}}{\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}$$

Nun hat, wie wir bereits S 354 erwähnten, P P Koch auch die  $p$   $v$ ,  $p$ -Isothermen der Luft bei 0° und - 79,3° C von 0 bis 200 Atm gemessen und das  $p$   $v$ ,  $p$ -Diagramm analog den Fig 81 und 82 konstruiert. Die Gleichung dieser  $p$   $v$ ,  $p$ -Kurven lautet allgemein

$$p v = f(p)$$

Differenziert man sie partiell nach  $v$  bei konstantem  $T$ , so erhält man

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T} = \frac{1}{p \frac{df(p)}{dp} - f(p)} = \frac{p^2}{p \frac{df(p)}{dp} - f(p)}$$

Für Luft bei 1 Atm und 0° C setzt Koch das Produkt  $p_0 v_0$ , wie üblich, gleich 1 und da die Isotherme bei 0° C in der Umgebung von 1 Atm ein fast konstantes  $p v$  aufweist, gilt für 0° C und 1 Atm

$$f_0(p) = 1 \quad \text{und} \quad \frac{df_0(p)}{dp} = 0$$

Setzen wir den Wert von  $\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$  in die Gleichung für  $\kappa$  ein, so bekommen wir

$$\kappa = \kappa_0 \left( \frac{c}{c_0} \right)^2 \frac{(p_0 v_0)^2}{p_0 \frac{df_0(p)}{dp} - f_0(p)} = \frac{p \frac{df(p)}{dp} - f(p)}{(p v)^2}$$

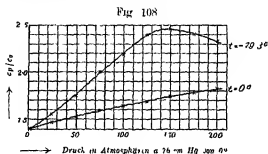
<sup>1)</sup> Gl (240) führt für ein ideales Gas zu Gl (108)

und weiter

$$\kappa = c_0 \left( \frac{c}{c_0} \right)^2 \frac{f(p) - p \frac{df(p)}{dp}}{f'(p)}$$

Da man  $c_0$  für Luft von 0° C und 1 Atm kennt, ferner das Verhältnis  $\frac{c}{c_0}$  der Schallgeschwindigkeiten im Druckrohr und Kontrollrohr gleich dem der gemessenen Wellenlängen in ihnen ist und man endlich die Größen  $f(p)$  und  $\frac{df(p)}{dp}$  aus dem  $p, p$ -Diagramm graphisch ermitteln kann, so hat man auch die Größe  $\kappa$  für beliebige Drücke

Die Versuchsergebnisse Kochs sind in Fig 108 wiedergegeben



Für 0° steigt der  $\kappa$ -Wert in dem untersuchten Druckgebiet an, ohne daß ein Maximum erreicht wurde, während bei -79,3° C das Maximum überschritten wird. Da wir aus Fig 105 entnehmen können, daß die  $c_p$ -Werte bei 0° und -79,3° C wenig mit dem Druck variieren, dagegen aus Fig 102 ersehen, daß  $c_p$  mit dem Druck unter Erreichung eines Maximums variiert, so erkennen wir, daß das Maximum der Kurve bei -79,3° C (Fig 108) durch die Variation von  $c_p$  verursacht wird.<sup>1)</sup>

Auch A. W. Witkowski<sup>2)</sup> hat schon vor Koch die  $\kappa$ -Werte von Luft bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken sowohl berechnet, als bei 0° und -78,3° C von 1 bis 120 Atm gemessen. Die Ergebnisse der Arbeiten Witkowskis und Kochs stimmen gut überein.

Endlich hat A. G. Worthing<sup>3)</sup> nach der Methode Maneuvres die  $\kappa$ -Werte für CO<sub>2</sub> zwischen 8 und 57 Atm bei 0, 31, 50 und 98,5° C bestimmt.

<sup>1)</sup> Die Diskussion der van der Waalschen Gleichung im Verein mit (II) (290) ergibt für die Lage des Maximums von  $c_p$  den Wert  $b = 3b$  ( $b$  Konstante der van der Waalschen Gleichung).

<sup>2)</sup> A. W. Witkowski, Phil. Mag. (5), **42**, 34 (1896), Bull. intern. de l'Acad. des Sciences de Clacovie, Mars 1899.

<sup>3)</sup> A. G. Worthing, Phys. Rev. **33**, 217—267 (1911).

### c) Innere Reibung

Bezüglich der inneren Reibung von komprimierten Gasen wollen wir nur erwähnen, daß P Phillips<sup>1)</sup> eine von A O Rankine<sup>2)</sup> für niedrige Drücke ersonnene Methode für Drücke bis über 100 Atm ausbildete und die Reibungskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  von 1 bis 120 Atm und 20 bis 40° C gemessen hat

---

<sup>1)</sup> P Phillips, Proc Roy Soc 87 A, 45—61 (1912)

<sup>2)</sup> A O Rankine, Proc Roy Soc 89 A, 265 (1910)

## B. Uebergang von dem gasförmigen Aggregatzustand in den flüssigen Aggregatzustand (Kondensation der Gase).

### 1. Vorbemerkungen über einige Eigenschaften der Flüssigkeiten

In dem für gewöhnlich als flüssig bezeichneten<sup>1)</sup> Aggregatzustand zeigen die Teilchen der Stoffe keine so leichte Verschiebbarkeit gegeneinander wie im gasförmigen, wenn auch im Vergleich zum festen Aggregatzustand noch immer kleine Kräfte zur Verschiebung der Flüssigkeitsteilchen ausreichen. Bestimmte Mengen einer Flüssigkeit nehmen, wie bereits erwähnt und allbekannt, zwar einen mit Druck und Temperatur nur relativ wenig veränderlichen, bestimmten Raum ein, zeigen aber im allgemeinen<sup>2)</sup> keine bestimmte Gestalt, sondern schmiegen sich dem einschließenden Gefäß an. Beim Uebergang von der Flüssigkeit zu einem angrenzenden Gas, z. B. Luft, zeigt sich für gewöhnlich eine deutliche sichtbare Grenzfläche, die als freie Oberfläche bezeichnet wird. In nicht zu engen Gefäßen ist sie unter dem Einfluß der Schwerkraft eine horizontale Ebene. Mit wenigen Ausnahmen, die wir später betrachten werden, sind die Flüssigkeiten ebenso wie die Gase isotrop, d. h. ihre physikalischen Eigenschaften sind nach allen Richtungen im Raume die gleichen. Wir werden bald auf die Eigenschaften der Flüssigkeiten genauer eingehen und wollen jetzt nur die Beziehungen des flüssigen Aggregatzustandes zum gasförmigen kurz streifen.

Man nennt bekanntlich den Uebergang eines Stoffes aus dem gasförmigen Zustand in den flüssigen Kondensation und den Uebergang aus dem flüssigen Zustand in den gasförmigen Verdampfung. Wir denken uns nun zur vorläufigen Erläuterung der Verhältnisse 1 l Wasser in einem Zylinder mit reibungs- und masselosem Stempelkolben eingeschlossen und den Zylinder in einem Wärmereservoir konstanter Temperatur befindlich (Fig. 109).

Die Versuchsanordnung ist die nämliche wie in Fig. 13, der oberhalb des Kolbens befindliche Zylinderinhalt, sowie der Raum oberhalb

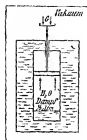
<sup>1)</sup> Genauer: siehe später.

<sup>2)</sup> Nur wenn sie dem Einfluß der Schwerkraft entzogen sind, nehmen sie Kugelform an.



des Warmeiseisens sind wieder evakuiert. Wir schieben den Stempelkolben nun so weit hinunter, daß er die Flüssigkeitsoberfläche eben berührt, daß also zwischen Stempel und Boden des Zylinders nur der Raum von 1 l bleibt. Wir müssen dann bei der gegebenen Temperatur des Warmeiseisens und somit auch des flüssigen Wassers den masselosen Kolben mit einem ganz bestimmten Gewicht belasten, damit er in dieser Stellung verbleibt. Wenn wir die Temperatur des Wassers z. B. zu  $82^{\circ}\text{C}$  gewählt haben, so müssen wir den Kolben gerade mit einem solchen Gewicht  $G$  belasten, das pro Quadratzentimeter Kolbenfläche einen Druck von  $\frac{1}{2}$  Atm ausübt. Das flüssige Wasser hat nämlich bei jeder Temperatur das Bestreben, in den gasförmigen Zustand überzugehen, was mit einer beträchtlichen Volumvergrößerung verknüpft ist<sup>1)</sup>. Das Wasser übt dabei einen Druck auf den Kolben aus, der bei jeder Temperatur eine ganz bestimmte, wohl definierte Größe hat. Wenn wir nun bei konstanter Temperatur (z. B.  $82^{\circ}\text{C}$ ) den Kolben starker als mit  $\frac{1}{2}$  Atm, z. B. mit 10 Atm belasten, so geschieht nichts weiter, als daß der Kolben ein klein wenig sich senkt, wobei er das Volumen des flüssigen Wassers bei seiner geringen Kompressibilität ein klein wenig durch Zusammenpressen vermindert. Dieses Verhalten zeigt das Wasser auch bei den höchsten experimentell herstellbaren Drücken. Etwas ganz anderes tritt aber ein, wenn wir bei unserer konstanten Versuchstemperatur von  $82^{\circ}\text{C}$  den Druck des Kolbens nur ein klein wenig (theoretisch um eine verschwindend kleine Größe) vermindern. Das Wasser hebt dann den masselosen Kolben mit dem auf ihm lastenden Gewicht in die Höhe und geht gleichzeitig teilweise in den gasförmigen Zustand über, es verdampft. Über dem flüssigen Wasser haben wir dann eine Wasserdampfschicht, die gleichmäßig den Raum zwischen flüssigem Wasser und Kolben unter dem Druck von  $\frac{1}{2}$  Atm ausfüllt. Der betrachtete Stoff, das Wasser, erscheint dann in zwei physikalisch in sich homogenen, aber voneinander physikalisch verschiedenen, durch eine deutliche Grenzfläche getrennten Teilen, die man Phasen nennt. Unter den Versuchsbedingungen bildet sich also eine flüssige und eine gasförmige Phase des Wassers aus. Das Verdampfen des Wassers, bzw. das Heben des Kolbens können wir jederzeit sistieren, wenn wir den Kolben genau mit  $\frac{1}{2}$  Atm belasten. Halten wir aber stets den auf dem Kolben lastenden Druck etwas kleiner als  $\frac{1}{2}$  Atm, so vergrößert sich die gasförmige Phase unter Hebung des Zylinders immer mehr auf Kosten der flüssigen, bis diese endlich ganz ver-

Fig. 109



<sup>1)</sup> 1 g flüssiges Wasser nimmt den Raum von 1 cm, 1 g gasförmiges Wasser (Wasserdampf) unter Normalbedingungen mehr als den tausendfachen Raum ein.

schwunden ist. Nun kommt der Vorgang zum Stillstand. Das den ganzen Zylinder erfüllende gasförmige Wasser (der Wasserdampf) vermag den Kolben nicht mehr zu heben. Soll jetzt der Kolben noch weiter gehoben werden, so muß das Gewicht auf dem Kolben ständig verkleinert werden. Wir haben es jetzt mit einem Gas zu tun, das sich in der uns wohl bekannten Weise isotherm expandiert, wobei mit Vergrößerung des Volumens der Druck ständig sinkt. Vergrößern wir wieder allmählich den Druck, so verringert sich wieder das Volumen des Dampfes. Haben wir den Druck von  $\frac{1}{2}$  Atm wieder erreicht, bzw. genauer ein klein wenig überschritten, so brauchen wir bei der weiteren Volumverkleinerung den Druck nicht zu vermehren, sondern bei diesem konstanten Druck verkleinert sich jetzt das Gasvolumen unter gleichzeitigem Auftreten der flüssigen Phase, die auf Kosten der gasförmigen wächst. Dies geht so lange, bis der ganze Wasserdampf verschwunden ist. Dann ist wieder zu einer weiteren Volumverkleinerung eine Erhöhung des Druckes auf den Stempel nötig.

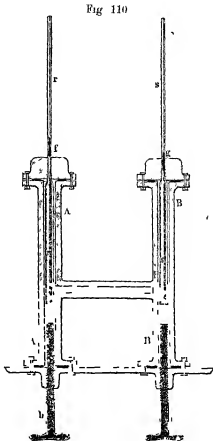
Wir sehen also, daß die gasförmige Phase zusammen mit der flüssigen Phase bei der gegebenen Temperatur nur bei einem einzigen, ganz bestimmten Druck (in unserem Beispiel  $\frac{1}{2}$  Atm) zusammen existieren kann. Diesen Druck nennt man den Dampfdruck oder Sättigungsdruck des Wassers. Ist der auf dem System lastende Druck größer als der Dampfdruck, so verschwindet die Gasphase und es bleibt nur mehr die flüssige übrig, ist er kleiner, so verschwindet die flüssige Phase und es bleibt nur die Gasphase zurück. Das Gas, das bei gegebener Temperatur unter einem solchen Druck steht, daß es neben der flüssigen Phase existieren kann, nennt man gesättigten Dampf (der Flüssigkeit). Das Gas, das aus dem gesättigten Dampf durch Erniedrigung des Druckes entsteht, heißt ungesättigter Dampf.

Wir betonen, daß erfahrungsgemäß der Dampfdruck eines reinen Stoffes mit der Temperatur variiert, und zwar mit wachsender Temperatur steigt, daß aber bei gegebener Temperatur der Dampfdruck stets ein ganz bestimmter ist. Es ist einleuchtend, daß zwischen einem ungesättigten Dampf und einem Gas von unserem jetzigen vorläufigen Standpunkt nur der Unterschied besteht, daß ersterer bei der isothermen Kompression sich verflüssigt, letzteres aber nicht. Ebenso ist es weiter einleuchtend, daß sich ein gesättigter Dampf und ein Gas nur dadurch unterscheiden, daß mit ersterem noch eine flüssige Phase koexistiert. Es fragt sich jetzt nur, ob man nicht jedes Gas unter bestimmten Bedingungen in einen ungesättigten, bzw. einen gesättigten Dampf und somit dann auch in eine Flüssigkeit verwandeln kann. Mit dieser Frage der Verflüssigbarkeit (oder Kondensation) aller Gase wollen wir uns nun beschäftigen.

## 2. Die für die Verflüssigung eines Gases einzuhaltenden Bedingungen.

Der erste Forscher, der Klarheit in die hier interessierenden Verhältnisse gebracht hat, ist der russische Chemiker Th Andrews (1813 bis 1885) gewesen, als dessen Vorläufer Ch Cagniard de la Tour<sup>1)</sup> zu nennen ist. Th Andrews<sup>2)</sup> untersuchte, wie schon mehrfach erwähnt, Isothermen der Kohlensäure mit einem einfachen, in Fig 110 abgebildeten Apparat durch einen großen Druck- und Temperaturbereich.

In Fig 110 sieht man zwei stauwandige Kupferrohre *AA* und *BB*, die durch ein Querrohr *ab* miteinander in Verbindung stehen. Auf diese Kupferrohre sind oben und unten mittels Flanschen<sup>3)</sup> und Lederdichtungen Messingkappen aufgeschraubt. Durch die unteren Messingkappen gehen gasdicht gut geschnittene Schrauben *h* und *i*, durch die oberen Messingkappen genau kalibrierte gläserne Kapillarrohren *rr* und *ss* hindurch, deren untere Enden erweitert (Durchmesser 25 mm) sind. Die Kapillaren sind mit Badein konstanter Temperatur umgeben, die in der Figur nicht gezeichnet sind. In der Kapillare *rr* befindet sich  $\text{CO}_2$ , in der Kapillare *ss* Luft, die beiden Gase sind nach unten zu durch die kleinen Quecksilbersäulen *f* und *g* ab-



<sup>1)</sup> Ch Cagniard de la Tour, Ann chim phys (3), 21, 127 u 178 (1822) und 22, 140 (1823)

<sup>2)</sup> Th Andrews, On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter, Phil Trans 159, 375—589 (1869) und On the Gaseous State of Matter, Phil Trans 166, 421—449 (1876). Beide Arbeiten sind abgedruckt in Ostwalds Klassikern Nr 192, Leipzig, W Engelmann 1902. Siehe auch C G Knott, Nature 78, 262 (1903) Proc Roy Soc Edinburgh 30, 1 (1909)

<sup>3)</sup> Siehe R Vater, Die Maschinenelemente (Bd 301 Aus Natur und Geisteswelt), Leipzig u Berlin, B G Teubner 1910

gespeist<sup>1)</sup> Die Röhren *AA* und *BB* sowie ein Teil von *zz* und *ss* sind mit Wasser als Drucküberträger erfüllt Die Menge  $\text{CO}_2$  und Luft, die in dem Apparat abgespeist sind, sind genau bekannt, da ihre Volumina bei 0° und 760 mm Druck gemessen wurden Andrews komprimierte nun bei bekannter und konstanter Temperatur beide Gase durch Endziehen der Schrauben und konnte aus dem jeweiligen Stand der Quecksilberfäden in den genau kalibrierten Kapillaren die jeweiligen Gasvolumina ablesen Der zu jedem Volumen der  $\text{CO}_2$  gehörige Druck ergibt sich aus dem jeweiligen Luftvolumen, wenn man die Luft als ideales Gas ansieht oder die in dem Meßbereich Andrews 1% nicht übersteigenden Korrekturen wegen der Abweichung der Luft vom idealen Gaszustand anbringt

Andrews veranschaulichte seine Versuchsergebnisse graphisch (Fig 111)

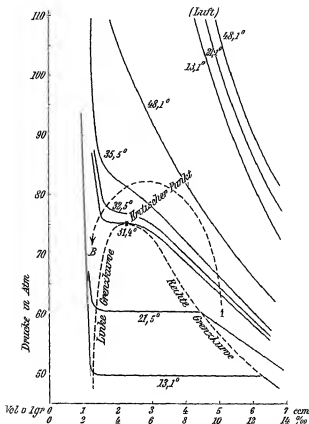
Die Fig 111 bezieht sich auf 1 g  $\text{CO}_2$ , als Abszissen sind die Kubikzentimeter verzeichnet, die 1 g  $\text{CO}_2$  bei den verschiedenen als Ordinaten in Atmosphären aufgetragenen Drücken einnimmt. Für je eine konstante Temperatur bekommt man natürlich eine eigene Kurve Andrews beobachtete in seiner ersten Arbeit bei 13,1°, 21,5°, 31,4°, 32,5°, 35,5° und 48,1° C Wir wollen z B die Verhältnisse bei der tiefsten, beobachteten Temperatur, bei 13,1°, betrachten Wir gehen zunächst von dem Zustand der  $\text{CO}_2$  am rechten Ende der Isotherme aus, wo 1 g  $\text{CO}_2$  bei einem Druck von 47 Atm den Raum von 7 ccm einnimmt In diesem Zustand ist die Kohlensäure gasförmig Wir komprimieren nun die Kohlensäure bei konstanter Temperatur unter andauernder Volumenverminderung und Drucksteigerung, bis der Druck von 50 Atm und das Volumen von 6,4 ccm erreicht ist. Vermindern wir jetzt noch weiter das Volumen durch Hineinschrauben der Spindeln *h* und *i*, so vermindert sich der Druck nicht, sondern bleibt konstant 50 Atm, die Isotherme verläuft horizontal Es verflüssigt sich jetzt die Kohlensäure bei konstantem Druck, bis alles Gas verschwunden ist und nun mehr ein Volumen von 1,3 ccm von der flüssigen  $\text{CO}_2$  eingenommen wird Vermindert man jetzt noch weiter das Volumen, so bedarf es wegen der geringen Kompressibilität der flüssigen  $\text{CO}_2$  sehr beträchtlicher Drucksteigerungen, die Isotherme verläuft fast vertikal Während also der rechte Ast der Isotherme die Zustände des ungesättigten  $\text{CO}_2$ -Dampfes darstellt, gibt das horizontale Mittelstück die Zustände der flüssigen  $\text{CO}_2$  in Koexistenz mit dem gesättigten  $\text{CO}_2$ -Dampf

<sup>1)</sup> In Fig 110 ist etwas wenig Quecksilber gezeichnet, dieses speist auch noch das Gas ab, wenn der Quecksilber sich bei geringeren angewendeten Drücken in den weiteren Teilen von *zz* und *ss* befindet

an<sup>1)</sup> und der linke Isothermenast gibt endlich Zustände der flüssigen  $\text{CO}_2$  wieder

Die Vorgänge auf dem horizontalen Isothermenstück wollen wir noch etwas näher betrachten. Sogleich, wie wir den rechten Grenzpunkt des horizontalen Isothermenstückes überschreiten, tritt eine Spaltung der

Fig. 111



$\text{CO}_2$  in zwei, durch eine deutlich sichtbare Grenzfläche getrennte, verschiedene Phasen ein, in die des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit. Beide Phasen zeigen bei der Temperatur der Isotherme und dem zu ihr gehörenden Dampfdruck ganz bestimmte, voneinander verschiedene Dichten, bzw. spezifische Volumina (Volumen von 1 g). Das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes ist ja durch den rechten Grenzpunkt des horizontalen Isothermenstückes, das spezifische Volumen der Flüssig-

<sup>1)</sup> Die zu dem horizontalen Isothermenstück gehörende Ordinate gibt die Größe des zu ihrer Temperatur gehörenden gesättigten Dampfdruckes an.

keit durch ihren linken Grenzpunkt gegeben. Während der Kondensation des Dampfes behalten beide Phasen ihre konstanten Dichteweite oder ihre charakteristische Raumerfüllung bei. Es geschieht auf dem horizontalen Isothermenstück nichts anderes, als daß die flüssige Phase auf Kosten der gasförmigen bei der Volumenverminderung wächst. Das Verhältnis der in beiden Phasen vorhandenen Mengen des sich kondensierenden Stoffes ist ebenfalls leicht aus Fig. 111 ablesbar. Nennen wir die Menge der flüssigen  $(V)_l$  in Gramm  $v$  und der gasförmigen  $y$ , so muß für jeden Punkt des horizontalen Isothermenstückes gelten

$$v + y = 1, \quad (I)$$

da wir es nur mit 1 g  $\text{CO}_2$  insgesamt zu tun haben. Sind wir anderseits bei dem beliebigen Punkt des horizontalen Isothermenstückes mit dem Gesamtvolumen  $v$  der beiden Phasen, das als Abszisse verzeichnet ist, und sind  $v_1$  und  $v_2$  die spezifischen Volumina von flüssiger  $\text{CO}_2$  und ihrem gesättigten Dampf<sup>1)</sup>, so gilt weiter

$$v = v_1 + y v_2 = v \quad (II)$$

Aus den beiden gegebenen Gleichungen ist  $x$  und  $y$  berechenbar. Da wir in jeder einzelnen Phase die Menge  $\text{CO}_2$ , ihre Temperatur, ihr Volumen und ihren Druck kennen, so sind wir über den Zustand unseres Systems in jedem Punkt des horizontalen Isothermenstückes im thermodynamischen Sinne völlig orientiert.

Betrachten wir die nachst höhere Isotherme von Fig. 111, die bei  $21,5^\circ \text{C}$ , so sehen wir, daß zu ihr ein höherer Druck des gesättigten Dampfes sowie ein kleineres horizontales Stück gehört und daß dabei die spezifischen Volumina von gesättigtem Dampf und Flüssigkeit einander näher liegen als bei der tieferen Temperatur. Das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes ist kleiner, das der Flüssigkeit größer geworden als bei  $13,1^\circ \text{C}$ . Geht man mit der Temperatur immer höher, so rücken die beiden genannten spezifischen Volumina immer näher aneinander, das horizontale Isothermenstück wird immer kleiner, bis endlich bei  $31,4^\circ$  die beiden spezifischen Volumina identisch werden und das horizontale Kurvenstück verschwindet. Bei den Isothermen der noch höheren Temperaturen, bei  $32,5^\circ$  und  $35,5^\circ \text{C}$ , sieht man noch eine Ausbuchtung, die das frühere Horizontalstück andeutet, bei der Isotherme von  $48,1^\circ$  ist auch diese Andeutung verschwunden und man hat einen durchaus einheitlichen Kurvenzug. Die Temperatur, bei der das horizontale Kurvenstück verschwindet, nennt man die kritische Temperatur, den zugehörigen, eben noch zu ermittelnden Dampfdruck, den kritischen Druck, sowie das zugehörige spezifische Volumen, das

<sup>1)</sup> Endpunkte des horizontalen Isothermenstückes.

für die Flüssigkeit und den gesättigten Dampf identisch ist, das kritische spezifische Volumen. Der durch die genannten drei kritischen Zustandsgrößen definierte Zustandspunkt des Gases heißt endlich der kritische Punkt. Die annähernden kritischen Daten für  $\text{CO}_2$  sind  $31,4^\circ \text{C}$ , 75 Atm und 2,2 cem.

Wir werden uns weiter unten mit den kritischen Erscheinungen eingehender beschäftigen, können aber eine wichtige Eigenschaft der kritischen Temperatur bereits jetzt erkennen. Die kritische Temperatur ist die höchste Temperatur, bei der eine Trennung des untersuchten Stoffes in eine durch eine sichtbare Grenzfläche geschiedene gasförmige und flüssige Phase verschiedener Dichte zu beobachten ist. Sie ist die höchste Temperatur, bei der mit anderen Worten noch eine Kondensation des Gases bei seiner Volumverkleinerung, bzw. Druckerhöhung zu beobachten ist. Komprimiert man oberhalb der kritischen Temperatur, so ist niemals eine Trennung des Gases in zwei Phasen zu bemerken.

Wir wollen noch zwei Bemerkungen zu Fig. 111 machen. In dem rechten oberen Teil des Diagramms sind die Isothermen der von Andrews mit der gleichen Apparatur komprimierten Luft, d. h. eines in dem untersuchten Bereich idealen Gases gezeichnet. Die Zeichnung ist zum Vergleich mit den Isothermen der  $\text{CO}_2$  so durchgeführt, daß wieder als Ordinaten die Drücke in Atmosphären, als Abszissen aber die Volumina der Luft aufgetragen sind, wenn das Volumen der beobachteten Luftmenge bei  $0^\circ$  und 760 mm als 1 gesetzt wird. Es gilt dann für Fig. 111 die untere Bezeichnung des Abszissenmaßstabes, und zwar sowohl für Luft als  $\text{CO}_2$ , indem auch für sie die jeweiligen Volumina in Tausendstel des gleich 1 gesetzten Volumens der betrachteten  $\text{CO}_2$ -Menge unter Normalbedingungen ausgedrückt sind. Bei dieser Wahl der Volumenheit wird man natürlich von der betrachteten Gasmenge unabhängig. Es müssen sich die Isothermen von  $\text{CO}_2$  und Luft für  $0^\circ$  in dem Punkt  $\mu = 1$ ,  $v = 1$  schneiden. Für die idealen Gase müssen dann die Isothermen aller Temperaturen bei allen Drücken zusammenfallen. Man sieht, wie sehr  $\text{CO}_2$  bei den untersuchten Temperaturen und Drücken vom idealen Gaszustand abweicht. Bei sehr hohen Temperaturen und sehr kleinen Drücken würden aber die  $\text{CO}_2$ - und Luftkurven zusammenfallen. — Des weiteren bemerkt man in Fig. 111, daß alle Isothermen Andrews an dem linken Ende des horizontalen Stückes abgeundet sind. Das kommt nur daher, daß die Kohlensäure Andrews' noch kleine Mengen Luft enthält, die sich nicht verflüssigt und dann bei den kleinen Volumina der stark komprimierten  $\text{CO}_2$  eine Rolle spielt.

Bei den Kurven von Amagat, die, wie wir wissen, ebenfalls Isothermen der  $\text{CO}_2$  beobachtete, sind die zu dem gesättigten Dampf

gehörigen Kurvenstücke scharf gegen den Flüssigkeitsast der Isothermen abgegrenzt. Man sieht dies aus Fig. 82, in der die  $p$ -Werte als Abszissen und die  $p \cdot v$ -Werte (nicht die  $v$ -Werte) als Ordinaten aufgetragen sind. Erreicht man auf einer solchen Isotherme bei der Kompression der gasförmigen  $\text{CO}_2$  den Sättigungsdruck, so muß sich die Volumverkleinerung bei Verflüssigung der  $\text{CO}_2$  unter konstantem Druck in Fig. 82

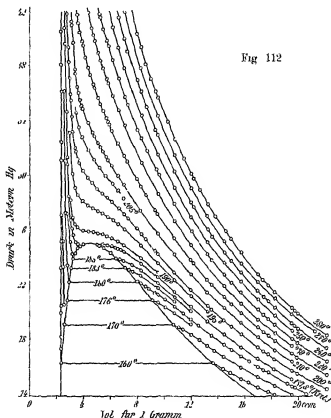


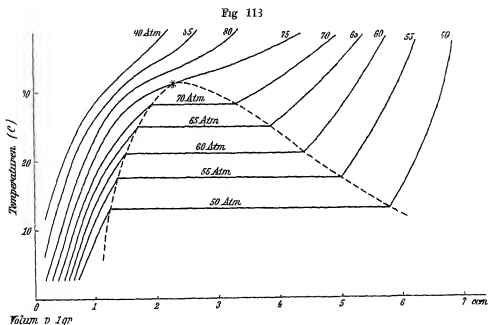
Fig. 112

durch ein vertikales Kurvenstück zeigen, das bei allen Temperaturen unterhalb der kritischen zu finden ist. Nach Erreichung der Verflüssigung verläuft die  $p \cdot v$ ,  $p$ -Kurve unter scharfem Abbiegen schwach ansteigend. Das scharfe Absetzen des horizontalen Isothermenstückes sieht man übrigens besonders schon an den von S. Young in sehr exakter Weise aufgenommenen Isothermen des Isopentans, die in Fig. 112 wieder gegeben sind.

Sehr instructiv ist es weiter, wenn wir uns die Isothermen von Fig. 111 nicht in eine Ebene gezeichnet denken, sondern hintereinander



raumlich anordnen. Wir denken uns hierbei analog Fig. 6 drei aufeinander senkrechte Koordinatenachsen, nämlich die  $p$ - und  $r$ -Achse wie in Fig. 111 und die Temperaturachse senkrecht auf die Zeichenebene von Fig. 111, z. B. nach hinten aufgetragen. Die Isothermen sind dann in solchen Abständen in verschiedenen hintereinander befindlichen vertikalen Ebenen einzutragen, wie es ihre Temperaturzahlen in Uebereinstimmung mit dem Maßstab der Temperaturachse verlangen. Man kann dann wieder durch die Isothermen, analog Fig. 6, eine Zustandsfläche legen, von der jeder Punkt einen Gaszustand repräsentiert. Schneiden wir die Zustandsfläche durch eine auf der  $p$ -Achse senkrecht stehende horizontale



Ebene, so ist die Schnittlinie eine Kurve konstanten Druckes, eine Isobare. Die Isobaren der  $\text{CO}_2$  von 50–90 Atm sind in Fig. 113 eingetragen.<sup>1)</sup>

Betrachten wir die unterste Isobare bei konstantem Druck von 50 Atm. Wollen wir das Volumen von 1 g gasförmigen  $\text{CO}_2$  bei 50 Atm und 30° C verkleinern, so müssen wir die Temperatur durch Wärmeentziehung erniedrigen. Bei immer weitergehender Volumverkleinerung erreichen wir die Temperatur von 18,1° C, für welche der Sättigungsdruck 50 Atm beträgt. Jetzt können wir durch weitere Wärmeentziehung ohne jede Temperaturerniedrigung das Volumen des gesättigten Dampfes durch Kondensation vermindern, bis alle  $\text{CO}_2$  verflüssigt ist.

<sup>1)</sup> Fig. 113 aus F. Auerbach, Physik in graphischen Darstellungen, S. 124

Dann aber sind zu kleinen Volumverminderungen starke Temperaturerniedrigungen nötig. Auch in Fig. 113 sind die horizontalen Kurvenstücke, in denen Flüssigkeit und gesättigter Dampf koexistieren, beiderseitig durch die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf begrenzt. Geht man zu immer höheren Drücken, bzw. höheren Temperaturen, so werden die horizontalen Kurvenstücke wieder kleiner, die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf rücken wieder aneinander, bis bei der Isobare des kritischen Druckes das horizontale Kurvenstück verschwindet. Wie man sieht, ist der kritische Druck der höchste, bei dem noch eine Trennung des betrachteten Stoffes in eine gasförmige und flüssige Phase beobachtet werden kann<sup>1)</sup>.

Wir wollen nun nochmals das Zustandsdiagramm von Fig. 111 betrachten. Wir können die Ebene dieses Diagramms in mehrere Teile zerlegen, die verschiedene Zustände unseres Gases (in unserem Falle der  $\text{CO}_2$ ) darstellen. Wir zeichnen uns von dem kritischen Punkt aus eine Linie, die die spezifischen Volumina der gesättigten Dämpfe für verschiedene Temperaturen verbindet (rechte Grenzkurve in Fig. 111), und eine andere Linie, die dasselbe für die spezifischen Volumina der mit dem Dampf koexistierenden flüssigen  $\text{CO}_2$  besorgt (linke Grenzkurve). Wir können dann sagen, daß alle Punkte der in Fig. 111 dargestellten Ebene, die oberhalb der kritischen Isotherme liegen, Gaszustände repräsentieren. Befindet sich der Stoff in einem Zustand, der durch einen Punkt dieses Teils unserer Ebene dargestellt wird, so sprechen wir ihn also als Gas an. Der Teil der Ebene, der durch den unteren Teil der kritischen Isotherme bis zum kritischen Punkt und durch die rechte Grenzkurve eingegrenzt wird, ist das Gebiet der ungesättigten Dämpfe. Der weitere Teil der Ebene zwischen dem oberen Teil der kritischen Isotherme bis zum kritischen Punkt und der linken Grenzkurve ist das Gebiet des flüssigen Zustandes, und der Teil der Ebene zwischen den beiden Grenzkurven stellt endlich solche Zustände dar, in denen die Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampf koexistiert. Auf diese vorläufige Weise können wir die Begriffe von Gas, ungesättigtem und gesättigtem Dampf, sowie Flüssigkeit scharfer fassen.

Wir können jetzt auch die Bedingungen klar erkennen, die eingehalten werden müssen, wenn man die Verflüssigung eines Gases oder genauer gesagt die Trennung eines Gases in zwei deutlich abgegrenzte Phasen beobachten will. Man muß zunächst eine Temperatur wählen, die tiefer als die kritische Temperatur ist, und sodann auch einen Druck,

<sup>1)</sup> Ueber die Isothermen von Fig. 111 siehe unten.

der kleiner als der kritische Druck ist. Man muß mit anderen Worten Temperatur- und Druckwerte wählen, wie sie Punkten des Teiles der Ebene von Fig 111 zwischen beiden Grenzkurven zukommen.

Es sei schon jetzt darauf hingewiesen, daß nach dem Diagramm von Andrews ein vollkommen kontinuierlicher Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand möglich ist, ohne daß je eine Trennung des Stoffes in zwei verschiedene Phasen zu beobachten ist. Geht man nämlich von irgend einem Punkt des Gebietes vom Gas oder ungesättigten Dampf (z. B. *A* Fig 111) zu irgend einem Punkt des flüssigen Gebietes (z. B. *B*) auf einer beliebigen Linie über, die nur nicht das Koexistenzgebiet der flüssigen und dampfförmigen Phase schneidet, sondern oben umgeht (Fig 111), so ist bei den nach dieser Linie erfolgenden Zustandsänderungen niemals eine Trennung des Stoffes in zwei Phasen zu beobachten. Ein hierbei nötiges Ueberschreiten der kritischen Isotherme ruft ja eine solche Trennung nicht herbei, wenn man nur nicht im kritischen Punkt dieses Ueberschreitens vorkommt. Daß man auch wirklich auf die geschilderte Art das Gas in den flüssigen Zustand übergeführt hat, erkennt man augenscheinlich, wenn man den Stoff aus dem erreichten flüssigen Endzustand isotherm expandiert. Man erreicht dann bald einen Druck, bei dem die Flüssigkeit teilweise unter Trennung in zwei Phasen verdampft.

Aus den vorstehenden Erörterungen ist ersichtlich, daß man von einer Kontinuität des gasförmigen und flüssigen (sowie auch dampfförmigen) Zustandes sprechen kann, sowie daß die oben gegebene Einteilung der Zustandsebene von Fig 111 nur einen klassifikatorischen Wert hat. Ein Wesensunterschied zwischen dem gasförmigen und flüssigen (bzw. dampfförmigen) Zustand ist nicht vorhanden, da beim Ueberschreiten der kritischen Isotherme in allen Punkten (mit Ausnahme des kritischen), d. h. also der Grenzlinie zwischen dem gasförmigen einerseits und dem flüssigen (bzw. dampfförmigen) Zustand anderseits keinerlei Diskontinuität zu beobachten ist. Wir werden auf diese Verhältnisse noch weiter unten zu sprechen kommen.

### 3 Die Verflüssigung der Gase ohne Anwendung des Joule-Thomson-effektes

Bevor wir die Versuche zur Verflüssigung der Gase besprechen, sei eine übersichtliche Zusammenstellung der kritischen Daten einer größeren Zahl von Stoffen in Tab 51 gegeben, wenn wir auch die Methoden zu ihrer experimentellen Bestimmung und theoretischen Vorberechnung erst später betrachten werden.

In Tab 51 sind die Stoffe nach ihrer sinkenden kritischen Tempe-

Tabelle VI

Substanz	Formel	Kritische Temperatur $\theta_0 - 273$ °C	Kritischer Druck $p_0$ Atm	Kritisches Volumen $v_0$ %	Kritische Dichte $\rho_0$ bei $\theta_0$ (C=1)	Beobachter und Literaturstelle
Quecksilber	Hg	1270°	—	—	—	I Komerschetzen, Chem Ztg 36 1321 (1912)
Jod	I	(712)	—	—	—	Radtze Thèse de doctorat (Paris) 1899
Anilin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	425,65	52,35	—	—	Ph. A. Guye u. Mallet, C. R. 134 168 (1902)
Wasser	H <sub>2</sub> O	374	217,5	—	—	L. Holborn u. Baumann Ann d. Phys. 14 31 945 (1906)
Zinnchlorid	SnCl <sub>4</sub>	318,7	96,95	—	—	S. Young, Proc. Dubl. Soc. 12 174 (1910)
Brom	Br <sub>2</sub>	302,2	—	0,00607	1,12	Nadeghine Kiewer Univ. Unterz. 6 32 (1885) 9, 72 (1885)
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	285,5	47,59	—	0,3045	S. Young 1 c.
Fluorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	286,55	44,62	—	0,3741	—
Chlorkohlenstoff	CCl <sub>4</sub>	283,15	44,98	—	0,5776	—
Schwefelkohlenstoff	CS <sub>2</sub>	273,05	72,868	0,009011	—	A. Battelli, Memorie Torino (2), 41 (1890)
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>	260,0	54,9	—	—	Syot-schewsky, Kiewer Univ. Unterz. 1878 (N. 4 u. 5)
Aethylalkohol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	243,1	62,96	—	0,2755	Young, 1 c.
n-Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	197,2	33,04	—	0,2523	—
Aethyläther	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	193,8	35,61	—	0,2625	—
n-Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	187,8	32,92	—	0,2348	—
Stickstofftetroxyd	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	171,2	—	0,00413	0,66	Nadeghine, 1 c.
Schweflige Säure	SO <sub>2</sub>	157,0	78,25	—	—	Cavallero, Arch. sc. phys. et nat. 30 432 (1910)
Jodwasserstoff	HJ	150,7	—	—	—	T. Estracher, ZS f. phys. Chem. 20, 605 (1896)
Jodwasserstoff	HJ	150	80,8	—	—	E. Drowdowski u. J. Pietzsch, Bull. Acad. Cienc. 1913, 290
Chlor	Cl <sub>2</sub>	146,0	93,5	—	—	R. Knetsch, Lieb. Ann. 259, 100 (1890)
Methylchlorid	CH <sub>3</sub> Cl	143	65,95	—	—	Kuenen, ZS f. phys. Chem. 11, 38 (1893)

Selenwasserstoff	H <sub>2</sub> Se	138,0	91,0	—	—	K Olzwecki Bull Acad Cracov 18, 57 (1890)
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	131,0	118,0	—	—	Vincent u Chappuis J de phys (3), 5, 58 (1886)
Cyan	(CN) <sub>2</sub>	128,1	59,6	—	—	Cardoso, l c
Radiumemanation	—	104,5 (ber)	62,4 (ber)	—	—	Rudolf, ZS f Elektrochem 15, 748 (1909)
Schwefelwasserstoff	H <sub>2</sub> S	100,4	89,55	—	—	Cardoso, l c
Bromwasserstoff	HBr	91,3	—	—	—	Esireicher, l c
Bromwasserstoff	HBr	90	84,44	—	—	E Drazdowski u J Petrzak, Bull Acad Cracovie 1913, 220
Phosphorwasserstoff	PH <sub>3</sub>	32,8	64	—	—	Leduc u Sacerdote, C R 125, 897 (1897)
Chlorwasserstoff	HCl	51,0	81,5	0,00999	—	Dorsmann, Diss, Amsterdam 1908
Stickoxydul	N <sub>2</sub> O	96,5	71,90	—	—	Cardoso, l c
Aethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	35,5	61,6	—	—	" "
Aethan	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	32,1	49,05	—	—	" "
Kohlensäure	CO <sub>2</sub>	31,10	73,00	0,00438	—	Dorsmann l c
Xenon	X	147	57,2	—	—	W Ramsay u M W Travers, Phil Trans A 197 47 (1901)
Aethylen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9,5	50,7	—	—	Cardoso, l c
Schwefelwasserstoff	SiH <sub>4</sub>	-0,5	(100)	—	—	Ogier C R 84, 336 (1876)
Krypton	Kr	-62,5	54,3	—	—	W Ramsay u M W Travers, l c
Methan	CH <sub>4</sub>	-81,8	54,9	—	—	K Olzwecki, C R 100 949 (1885)
Stickoxyd	NO	-96	64	—	—	" "
Stickoxyd	NO	-92,9	64,6	—	—	K Adwentowski, Bull Acad Cracovie 1909, 742
Ozon	O <sub>3</sub>	(-109)	—	—	—	K Olzwecki Ann d Phys (3), 31, 66 (1887)
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	-118,8	50,8	—	—	" C R 100, 350 (1885)
Argon	A	-122,4	47,996	0,309	—	Crommelin, Comm Lab of Phys Leiden Nr 115 u 118 (1910)
Kohlenoxyd	CO	-139,5	35,5	—	—	K Olzwecki Ann d Phys (3), 31, 66 (1887)
Stickstoff	N <sub>2</sub>	-146,0	35,0	—	—	" C R 98, 914 (1884)
Neon	Ne	< -218	29	—	—	H Kamerlingh Onnes, Comm Lab of Phys Leiden Nr 121 (1911)
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	-240,8	13,4-15	—	—	K Olzwecki, Ann d Phys (4), 17 486 (1905)
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	-241,1	11,0	—	—	Fr Bulle, Physik ZS 14, 802 (1913)
Helium	He	-267,84	2,26	0,00271	0,066	H Kamerlingh Onnes, Comm Lab of Phys Leiden Nr 124 (1912)

ratur  $\vartheta_0$  geordnet. In dem oberen Teil der Tabelle sind die kritischen Daten einiger Stoffe angegeben, die bei Zimmertemperatur fest oder flüssig sind, in dem unteren Teil die von solchen Stoffen, die bei Zimmertemperatur gasförmig sind und denen wir jetzt unser Augenmerk zuwenden werden. Das kritische Volumen  $v_k$  ist in Bruchteilen des bei 0° und 760 mm gesetzten Normalvolumens angegeben.

Von den bei Zimmertemperatur als Gase vorhandenen Stoffen wurde eine sehr große Zahl von M. Faraday, der schon einige Vorläufer<sup>1)</sup> auf diesem Gebiete hatte, verflüssigt<sup>2)</sup>. M. Faraday<sup>3)</sup> verwendete zuerst eine starkwandige gläserne, beiderseits geschlossene umgekehrte U-Röhre (A), deren einer Schenkel erhitzt, deren anderer in einer Eis-Salz-Kaltemischung abgekühlt wurde. In dem erhitzten Schenkel wurden die Substanzen zur Gasentwicklung untergebracht, z. B. bei der Verflüssigung von  $\text{NH}_3$  Chlorsilberammoniak, das beim Erhitzen  $\text{NH}_3$  entwickeln läßt. Das entwickelte Gas erfüllt die Röhre unter starkem Druck und verflüssigt sich dann, wenn der Gasdruck eben größer als der zu der Temperatur der Kaltemischung gehörende Dampfdruck des verflüssigten Gases wird. Es wurden so von Faraday die folgenden Gase kondensiert

$\text{SO}_2$ , HI,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{CN})_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{HCl}$  (Davy),  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,

von Martin Faraday u. Vanquelin, Guyton de Morveau verflüssigten 1799 das Ammoniak, Mongen, Clouet das Schwefeldioxyd, Northcott (1800) das Chlor und den Chlorsauerstoff.

1) Betrifft die Historie der Gasverflüssigung siehe A. Becker, Naturwiss. Rundschau 24, 41–44, 51–54 (1909). H. Kamerlingh Onnes, The importance of accurate measurements at very low temperatures, Comm. Lab. of Phys. Leiden, Suppl. Nr. 9 zu Nr. 85–96, (1904) und On the Cryogenic Laboratory at Leiden and on the production of very low temperatures, Comm. Lab. of Phys. Leiden, Nr. 14 (1894). K. Olszewski, Zur Geschichte der Verflüssigung der Gase, Zs. f. komp. und flüssige Gase 9, 95–191 (1905) auch in der Festschrift für den 1. Intern. Kongress f. Kälteind. in Paris 1904, Wien 1908. Eine Literaturzusammenstellung für die Jahre 1890–1902 siehe bei J. S. Shearer, Phys. Rev. 15, 243–254 (1902).

Als systematische Literatur zur Gasverflüssigung seien genannt: L. Gietz, Die Verflüssigung von Gasen in Winkelmanns Handbuch d. Physik, 2. Aufl., Bd. III, S. 860 bis 899, Leipzig, J. A. Barth 1900; O. D. Chwolson, Lehrbuch d. Physik, Bd. 3, S. 675–694, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1905; M. W. Trauers, Die experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 190–222, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1906, sowie das vorzügliche Buchlein von H. Alt, Die Kälte, ihr Wesen, ihre Herstellung und Verwertung (Bd. III. Aus Natur und Geisteswelt), Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1910 von mehr technischen Werken seien J. A. Ewing, Die mechanische Kälteerzeugung, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1910; H. Lorenz u. C. Herndl, Neue Kühlmachines, 5. Aufl. München u. Berlin, R. Oldenbourg 1914 und G. Clunet, Au liquide Oxygene, Azote, Paris, H. Dunod et E. Pinat 1909 genannt.

2) M. Faraday, Phil. Trans. 113, 160–189 (1823), 135, 155 (1845).

Wenn man betreffs dieser Gase die Tab 51 einsieht, so erkennt man, daß es sich um lauter leicht zu verflüssigende Gase handelt, deren kritische Temperatur über oder nahe bei der Zimmertemperatur liegt. Thilorier<sup>1)</sup> gelang es sodann, größere Mengen flüssiger und fester Kohlensäure auf eine der Faradayschen Methode analoge, aber nicht ganz ungefährliche Weise herzustellen. Er entdeckte auch, daß man durch eine Mischung von fester Kohlensäure und Äther Temperaturen von  $-78^{\circ}\text{C}$  erzielen kann. Indem Faraday diese Mischung nicht unter dem Druck von 1 Atm verwendete, bei welchem Druck sie nur langsam verdampft, sondern durch Anwendung von Unterdruck die Verdampfung beschleunigte, konnte er Temperaturen bis  $-110^{\circ}\text{C}$  erzielen, da bei der raschen Verdampfung der Mischung sehr viel Wärme gebunden wird. Er hatte auf diese Weise ein Kühlmittel, mit dem er die Verflüssigung der genannten Gase in bequemerer Weise und in größerem Maßstab durchführen konnte. Es blieben nach den Untersuchungen Faradays von den damals bekannten Gasen noch insbesondere  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  unbezwungen übrig, die „permanente Gase“ genannt wurden und deren kritische Temperaturen, wie wir jetzt wissen, beträchtlich tiefer liegen. Zu diesen schwer kondensierbaren Gasen wurden später noch die Edelgase Krypton, Argon, Neon und Helium gesellt, während das Edelgas Xenon leicht zu kondensieren ist.

Weitere große Verdienste um die Verflüssigung der Gase hat sich der Wiener J. O. Natterer<sup>2)</sup> erworben, der, wie uns bereits bekannt, eine Kompressionspumpe für Drücke bis zu 3600 Atm konstruierte. Wenn es ihm auch nicht gelang, eines der genannten Gase selbst bei diesen hohen Drücken zu verflüssigen, da seine Versuchstemperaturen über den kritischen der permanenten Gase lagen, so ist die Konstruktion seiner Pumpe sehr wichtig gewesen, da man mit ihr große Mengen Kohlensäure bequem und gefahrlos verflüssigen konnte, also ein ausgezeichnetes Kühlmittel in großen Mengen zur Verfügung hatte. — Der richtige Weg zur Verflüssigung der permanenten Gase wurde erst durch die uns bereits bekannten Untersuchungen von Th. Andrews gewiesen, der mit Klarheit die Rolle der kritischen Temperatur erkannte.

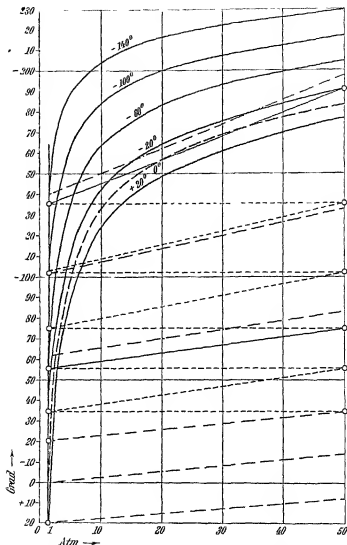
Auf den Resultaten Andrews fußend haben dann L. Cailletet in Paris und R. Pictet in Genf weiter an der Verflüssigung der Gase gearbeitet. L. Cailletet versuchte mit Hilfe der adiabatischen Expansion der stark komprimierten permanenten Gase unter Leistung äußerer Arbeit ihre Temperatur bis unter die kritische zu erniedrigen. Wir haben bereits S. 97 gesehen, daß, wenn man ein den

<sup>1)</sup> Thilorier, Ann. chim. phys. (2), 60, 427 u. 432 (1835).

<sup>2)</sup> J. O. Natterer, Ann. d. Phys. (2), 62, 192 (1844); Wien. Ber. 5, 151 (1850), 6, 557 (1851), 12, 199 (1854).

idealen Gasgesetzen gehorchendes Gas reversibel adiabatisch, also bei einem Gegendruck, der stets gleich dem jeweiligen Gaseigendruck ist,

Fig 114



expandiert, sich dann die Temperatur des Gases infolge der Arbeitsabgabe nach außen erniedrigt. Für diese reversibel adiabatische Zustandsänderung gilt die Gl (36)

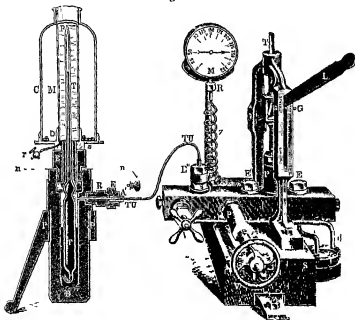
$$\frac{T_0}{T} = \left( \frac{p_0}{p} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$



Um ein angenähertes Bild von der durch eine reversibel adiabatische Expansion in Wirklichkeit zu erzielenden Temperaturemiedrigung zu bekommen, wollen wir ein zweiatomiges Gas unserer Betrachtung zugrunde legen, dessen  $\kappa$ -Wert bei allen betrachteten Druck- und Temperaturweiten konstant 1,40 sein soll und das in dem betrachteten Zustandsbereich den idealen Gasgesetzen gehorchen soll. Haben wir ein solches Gas z. B. bei der Anfangstemperatur  $T_0 = 293^\circ$  und dem Anfangsdruck  $p_0 = 50$  Atm und entspannen wir das Gas auf  $p = 1$  Atm, so berechnet sich aus der obigen Gleichung die Endtemperatur  $T$  zu  $96^\circ$ . Es tritt also eine beträchtliche Temperaturemiedrigung ein. In Fig. 114 sind nun die durch die reversibel adiabatische Expansion erreichbaren Kühleffekte eines zweiatomigen idealen Gases veranschaulicht<sup>1)</sup>.

Als Abszissen sind in Fig. 114 die Anfangsdrücke des komprimierten Gases, als Ordinaten die bei der reversibel adiabatischen Ent-

Fig. 115



spannung auf stets 1 Atm erreichten Endtemperaturen eingetragen. Hierbei erhält man natürlich für jede Anfangstemperatur eine eigene Kurve, der der Zahlenwert der Anfangstemperatur beigeschrieben ist. Alle Kurven müssen dann natürlich mit der Abszisse  $p = 1$  Atm und ihrer konstanten Anfangstemperatur als Ordinate beginnen, da, wenn

<sup>1)</sup> Siehe H. Alt, Die Kälte, S. 24, Leipzig, B. G. Teubner 1910.

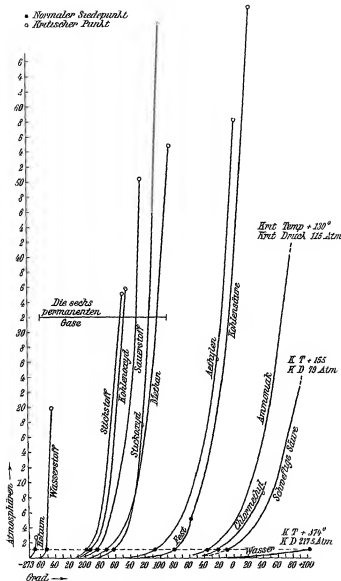
man von etwas über 1 Atm auf 1 Atm entspannt, die Temperatur sich nicht merklich ändert. Man sieht aus Fig 114, daß, wenn man von einem Anfangsdruck  $p_0 = 50$  Atm und einer Anfangstemperatur von  $20^\circ \text{C}$  auf 1 Atm entspannt, die erreichte Endtemperatur, wie erwähnt,  $-177^\circ \text{C}$  ist und daß z. B. bei  $p_0 = 30$  Atm und  $+20^\circ \text{C}$  Anfangstemperatur die beim Entspannen auf 1 Atm erreichte Endtemperatur noch immer  $-161^\circ \text{C}$  beträgt. Kühlt man das zweiatomige Gas stark vor, geht z. B. von einer Anfangstemperatur von  $-140^\circ \text{C}$  und 50 Atm Anfangsdruck aus und entspannt auf 1 Atm, so erreicht man eine Endtemperatur von  $-229^\circ \text{C}$ . Wie man sieht, sind die bei tiefen Ausgangstemperaturen erzielten Kühleffekte relativ nicht so beträchtlich wie die bei höheren.

L. Caillietet<sup>1)</sup> führte die Verflüssigung kleiner Quantitäten von Gasen durch adiabatische Expansion unter äußerer Arbeitsleistung mit Hilfe einer in Fig 115 abgebildeten Pumpe durch.

In Fig 115 ist  $P$  eine hydraulische Presse, mit der man Drücke bis 1000 Atm geben kann. Die Pumpe preßt bei Betätigung des Hebels  $L$  Wasser durch das Stahlrohr  $TU$  in den links gezeichneten Gaskompressionsapparat. Dieser besteht aus einem dickwandigen ausgehohlenen Stahlzylinder  $B$ , der unten mit Quecksilber und oben mit Wasser gefüllt ist, und enthält weiter das druckdicht in den Stahlzylinder eingeführte Glasgefäß  $T$ , das oben in einer starkwandigen Kapillare, die von Wasser oder Kaltebädern umgeben ist, endet. Das Glasgefäß  $T$  ist, falls kein Ueberdruck im Apparat vorhanden ist, zum größten Teil mit dem zu verflüssigenden Gas gefüllt. Komprimiert man, so rückt das Quecksilber unter Kompression des Gases bis in die Kapillare vor. Man kann den mit dem Manometer  $M$  abzulesenden Druck noch durch langsame Bewegung eines Kolbens in dem seitlichen Zylinder  $P$  vermittels des Rades  $V$  genau auf einen gewünschten Wert einstellen. Dieht man aber an dem Rade  $V'$ , so kann der Druck im Apparat plötzlich auf den von 1 Atm verringert werden. Das Quecksilber schießt dann plötzlich in der Kapillare nach unten und das eingeschlossene Gas expandiert adiabatisch unter Arbeitsleistung, wobei es sich dann verflüssigt, wenn bei der tiefsten erreichten Temperatur der Dampfdruck des verflüssigten Gases unter 1 Atm liegt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> L. Caillietet, Ann. chim. phys. (3), 15, 138 (1878).

<sup>2)</sup> Bei der adiabatischen Expansion unter äußerer Arbeitsleistung spielt die Temperatureinminderung durch Ueberwindung der inneren molekularen Anziehungskräfte nur eine neben der durch äußere Arbeitsleistung erzielten untergeordnete Rolle. Bei dem Joule Thomson Effekt, bei dem der Gasdruck zu beiden Seiten des Ventils konstant bleibt, fällt umgekehrt die Temperatureinminderung durch äußere Arbeitsleistung fort, da so gut wie keine solche vorhanden ist, und nur die durch innere Arbeit spielt eine Rolle.

Fig 116<sup>1)</sup>

Es gelang nun Caillietet<sup>2)</sup> mit dem geschilderten Apparate O<sub>2</sub>, CO und N<sub>2</sub> in kleinen Quantitäten zu verflüssigen, indem er die auf

<sup>1)</sup> Vgl H Alt, Die Kälte, Tafel II, Leipzig, B G Teubner 1910

<sup>2)</sup> L Caillietet, CR 85, 1210, 1270 (1879) In der Caillietischen Pumpe verflüssigte noch Caillietet selbst das Acetylen, Ogier den Siliciumwasserstoff und Hautefeuille u Chappuis das Ozon

200 bis 300 Atm bei Zimmertemperatur komprimierten Gase auf 1 Atm plötzlich entspannte

Eine sehr wichtige Methode ist nun weiter von R. Pictet zur Verflüssigung der Gase eingeführt worden. Es ist dies die sogenannte Stufen- oder Kaskadenmethode. Zum Verständnis der Methode sind zwei Punkte wesentlich. Zuerst ist zu beachten, daß eine wärmeisolierte Flüssigkeit bestimmter Temperatur, über der ein Druck, der kleiner als der zu ihrer Temperatur gehörende Dampfdruck ist, künstlich z. B. durch eine Pumpe aufrecht erhalten wird, ihre Temperatur so lange erniedrigt, bis der zu dieser niedrigeren Temperatur gehörende Dampfdruck gleich dem künstlich aufrecht erhaltenen ist. Diese Temperaturemiedrigung kommt einfach durch die große Wärmebindung bei der raschen Verdampfung der Flüssigkeit zustande, bis durch die erniedrigte Temperatur sich ein Gleichgewicht zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase des Stoffes einstellen kann. Den zweiten zu beachtenden Punkt erkennen wir leicht aus Fig. 116.

In Fig. 116 sind als Abszissen zu beiden Seiten des Celsius-Nullpunktes die Celsius-Temperaturen und als Ordinaten die jetzt ziemlich genau bekannten Dampfdrücke <sup>1)</sup> eingezeichnet für die tiefen Temperaturen wichtiger verflüssigter Gase aufgetragen. Diese Dampfspannungskurven enden natürlich entsprechend Fig. 111 im kritischen Punkt. Für schweflige Säure ist nun z. B. die kritische Temperatur ca.  $+155^{\circ}$  und der kritische Druck 79 Atm.  $\text{SO}_2$  ist daher, wie wir schon wissen, leicht zu verflüssigen, bei Zimmertemperatur ist der Dampfdruck sogar nur etwa 3 Atm. Komprimiert man also  $\text{SO}_2$  bei Zimmertemperatur bis etwas über diesen Druck, so wird es flüssig. Laßt man nun die flüssige  $\text{SO}_2$  unter einem Druck von z. B.  $\frac{1}{10}$  Atm verdampfen, so erniedrigt sich die Temperatur der Flüssigkeit bis zu dem Werte, der zu der Ordinate  $\frac{1}{10}$  Atm der Dampfdruckkurve von  $\text{SO}_2$  gehört. Man erreicht mit  $\text{SO}_2$  bei möglichst kleinen Drucken Temperaturen von  $-65$  bis  $-75^{\circ}\text{C}$ . Bettet man nun ein Gefäß in die verdampfende  $\text{SO}_2$  ein, so kann man in dem Gefäß schon bei Drucken von wenigen Atm Kohlensäure oder Äthylen verflüssigen. Laßt man diese Flüssigkeiten wieder bei geringen Drucken verdampfen, so erhält man leicht Temperaturen bis zu  $-100^{\circ}\text{C}$  bzw.  $-150^{\circ}\text{C}$ . Man unterschreitet auf diese Weise die kritische Temperatur von Sauerstoff und kann bei  $-150^{\circ}\text{C}$  schon bei ca. 12 Atm Druck  $\text{O}_2$  verflüssigen, der durch Verdampfung bei kleinen Drucken Temperaturen bis zu ca.  $-220^{\circ}\text{C}$  gibt. Man sieht, daß die notwendige Bedingung für die Verwendung der Kaskadenmethode ohne andere Prinzipien der Temperaturemiedrigung daran geknüpft ist, daß die tiefste

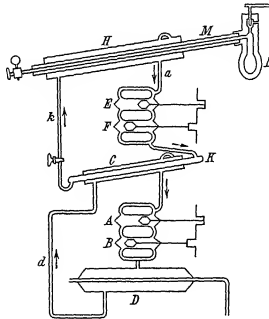
<sup>1)</sup> Die Methoden zur Bestimmung der Dampfspannung werden wir weiter unten kennen lernen.

Temperatur, die man mit einem leicht kondensierbaren Gas erreicht, unter der kritischen Temperatur eines nächsten, schwerer kondensierbaren liegt. Da man nach Fig 116 weder mit  $O_2$  noch  $CO$  oder  $N_2$  Temperaturen unter  $-220^\circ C$  erreicht, die kritische Temperatur von  $H_2$  aber  $-241^\circ C$  beträgt, versagt hier die Kaskadenmethode.

Die apparative Anordnung der Kaskadenmethode bei R. Pictet<sup>1)</sup> ist aus Fig 117 zu entnehmen.

In dem von kaltem Wasser durchflossenen Kondensator  $D$  verflüssigt sich die durch den Kompressor  $B$  unter geringen Druck ge-

Fig 117



setzte schweflige Säure, die gleichzeitig durch  $d$  bis in das Rohr  $C$  getrieben wird, wo sie unter dem geringen Druck der Saugpumpe  $A$  verdampft und sich bis  $-65$  oder  $-75^\circ C$  abkühlt. Von  $A$  werden die Dämpfe wieder zur Kompression nach  $B$  geschafft. In ganz analoger Weise arbeitet der obere  $CO_2$ -Zyklus von Fig 117.  $CO_2$  verflüssigt sich in dem durch  $SO_2$  außen gekühlten Rohr  $K$  und wird durch  $k$  in das Rohr  $H$  getrieben, wo  $CO_2$  bei vermindertem Druck verdampft und Temperaturen von  $-130^\circ C$  von Pictet erreicht wurden. In der flüssigen  $CO_2$  ist wieder ein Rohr  $M$  eingebettet, welches mit dem stark-

<sup>1)</sup> R. Pictet, CR 95, 1214, 1220 (1877) 96 37, 106 (1878), Arch. sc. phys. et nat. (2), 61, 16 (1878).

wandigen Gefäß *L* in Verbindung steht, das zur  $O_2$ -Entwicklung aus eichlitzem Kalkumchlorat dient. Da der Dampfdruck von  $O_2$  bei der kritischen Temperatur  $-119^\circ C$  nur 51 Atm beträgt, verflüssigt sich der Sauerstoff in dem Bad von  $-130^\circ C$  bei relativ geringen Drücken. Durch einen Hahn können die kleinen Quantitäten des verflüssigten Sauerstoffs abgelassen werden.

Nach den erwähnten Untersuchungen von Caillietet und Pictet wurden die Arbeiten zur Gasverflüssigung hauptsächlich in drei Kallaboratorien oder Kiyogonlaboratorien durchgeführt, in dem von H. Kamerlingh Onnes in Leiden<sup>1)</sup>, von S. von Wroblewski und insbesondere K. Olszewski in Krakau<sup>2)</sup> und von J. Dewar in London (Royal Institution). S. von Wroblewski und K. Olszewski<sup>3)</sup> in Krakau, sowie J. Dewar<sup>4)</sup> in London stellten zuerst große Mengen an Sauerstoff bei K. Olszewski<sup>5)</sup> in Krakau und J. Dewar<sup>6)</sup> in London verflüssigten dann in den Jahren nach 1883 alle damals bekannten leichter oder schwerer kondensierbaren Gase, die Interesse boten, in größeren Quantitäten, so daß nur der Wasserstoff als unverflüssigt übrig blieb<sup>7)</sup>. Die Edelgase waren damals noch unbekannt. Für diese Ar-

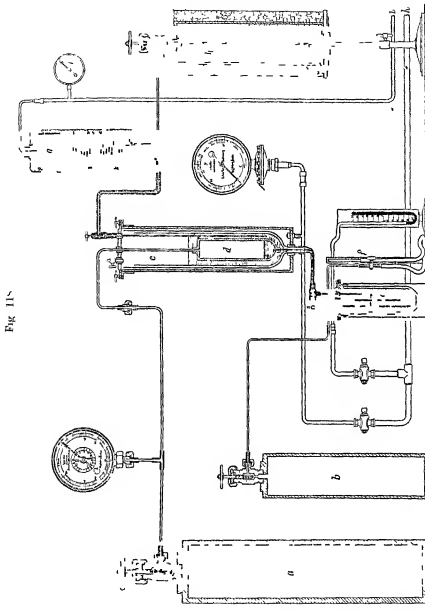
<sup>1)</sup> In dem Laboratorium von Kamerlingh Onnes wurde die Kaskadenmethode mit Chlormethyl (erreichbare Temperaturen  $-23$  bis  $-90^\circ C$ ) Äthylen ( $-103$  bis  $-167^\circ C$ ) und Sauerstoff ( $-183$  bis  $-217^\circ C$ ) in großem Maßstabe angereichert. Über das Kallaboratorium in Leiden und seine vorzüglichen Einrichtungen unterrichten verschiedene mit schönen Zeichnungen versehene Nummern der *Comm. Lab. of Phys. Leiden*. Außer der vorläufigen Mitteilung Nr. 14 (1894) handeln über Kompressionen bzw. Pumpen die Nr. 51 (1899) (Brotherhood Kompressor), Nr. 54 (1900) (Quecksilberpumpe für reine und kostbare Gase bei hohen Drücken), Nr. 83 (1903) (die Buchardt-Weiß-Pumpe für Zirkulation bei niedrigen Temperaturen), über die Kaskadeneinrichtungen Nr. 51 (1899) (Stickoxydzyklus), Nr. 87 (1903) (Methylchloridzyklus), Nr. 94 (1906), sowie Nr. 109 (1909) und Suppl. 18 zu Nr. 97–108 (1907) (Zyklus mit anschließender Wasserstoffverflüssigung und Reindarstellung des Wasserstoffs), über konstante Temperaturbäder bei tiefen Temperaturen siehe Ann. 4 auf S. 146 und auch F. Henning, *Zs. f. Inst. 33*, 33 (1911).

<sup>2)</sup> Eine Beschreibung der Verflüssigungsanlage des Krakauer Instituts siehe bei K. Olszewski, *Zs. f. komp. und flüssige Gase 14*, 127–131 (1912) siehe ab 14 115 (1912) einen sehr einfachen Thermostaten im tiefen Temperaturen-Betrieb, des in jüngster Zeit eingerichteten Leipziger Kallaboratoriums siehe J. E. Lilienfeld, *Zs. f. komprimierte u. flüssige Gase 13*, 37–43, 160 (1911).

<sup>3)</sup> S. v. Wroblewski u. K. Olszewski, *Ann. d. Phys. (3)*, **20**, 243 (1883), siehe auch S. v. Wroblewski, *C.R.* **97**, 1753 (1883) *Ann. d. Phys. (3)*, **25**, 371 (1886), **26**, 114 (1888).

<sup>4)</sup> J. Dewar, *Phil. Mag. (5)*, **18**, 210 (1884), **34**, 205, 326 (1892) **36**, 328 (1893), *Proc. Roy. Soc.* **63**, 256 (1898).

<sup>5)</sup> Siehe z. B. die Zusammenfassung bei K. Olszewski, *Phil. Mag. (5)*, **39**, 188 (1895) und in der erwähnten Festschrift zum 1. Intern. Kongreß in Paris und J. Dewar, *Phil. Mag. (5)*, **39**, 298, 315, 413 (1895).



beiten waren die von Dewar erfundenen, allbekannten Vakuumgefäße<sup>1)</sup> von großer Wichtigkeit. Die auf der Kaskadenmethode basierende

<sup>1)</sup> Die Dewarbecher sind doppelwandige Glasgefäße mit evakuiertem Hohlraum, dessen Wände innen versilbert sind. Durch das Vakuum und die Silberwände ist der Wärmeaustausch mit der Umgebung stark herabgemindert.

Verflüssigung der schwer kondensierbaren Gase in größeren Quantitäten sei beispielsweise durch eine Apparatur K Olszewskis veranschaulicht

In Fig 118 ist *a* eine Stahlflasche mit Sauerstoff, der aus einem Gasometer mittels eines Kompressors (*s w u*) mit 100 Atm in die Stahlflasche gedrückt worden war, an *a* ist das Stahlgefäß *d* geschlossen, in dem der Sauerstoff unter seine kritische Temperatur ( $-119^{\circ}\text{C}$ ) gekühlt wird und sich verflüssigt. Die tiefe Temperatur wird durch Aethylen, das bei geringen Drucken verdampft, erzielt. In der von einer Kältemischung umgebenen Stahlflasche *h* befindet sich flüssiges Aethylen (mit Temperatur  $9,5^{\circ}\text{C}$ ), das nach dem Passieren einer in Äther-Kohlensäure-Mischung bei *g* gekühlten Rohrschlange in das Glasgefäß *c* kommt. Sowohl die Mischung in *g* als das Aethylen in *c* verdampfen unter kleinem Druck, die Rohren *i* und *k* führen zu den Vakuumpumpen. Von *d* wird der flüssige Sauerstoff in das Glasgefäß *e* gelassen, in dem auch das Gefäß eines Wasserstoffthermometers *f* gezeichnet ist. *b* ist eine Stahlflasche mit komprimiertem  $\text{H}_2$ , die zur Durchmischung des flüssigen  $\text{O}_2$  bei Temperaturmessungen durch das Kaltebad geleitet wird.

Die Verflüssigung des Wasserstoffs, die, wie erwähnt, mit der Kaskadenmethode allein nicht durchzuführen ist, gelang, wenn auch nur in kleinen Quantitäten zuerst J. Dewar<sup>1)</sup>, der den auf 180 Atm komprimierten Wasserstoff durch flüssige Luft, die unter vermindertem Druck siedete, auf  $-205^{\circ}\text{C}$  vorkühlte und dann unter Benutzung des Joule-Thomson-Effektes auf 1 Atm expandieren ließ. Wir wollen uns aber jetzt erst der Anwendung des Joule-Thomson-Effektes zur Verflüssigung der Luft zuwenden und erst dann die Wasserstoffverflüssigung besprechen.

#### 4. Die Verflüssigung der Gase mit Anwendung des Joule-Thomson-Effektes.

Da das Arbeiten bei extrem tiefen Temperaturen für die physikalische Chemie, wie wir sehen werden, von sehr großer Wichtigkeit ist, so wollen wir jetzt noch auf die modernen Methoden eingehen, mit deren Hilfe es möglich ist, größere Quantitäten von flüssiger Luft, flüssigem Wasserstoff und flüssigem Helium für die Messungen bei den tiefsten Temperaturen zu erhalten.

Was zunächst die Verflüssigung der Luft in großem Maßstabe anlangt, so war die Anwendung des Joule-Thomson-Effektes

<sup>1)</sup> J. Dewar, J. Chem. Soc. 73, 529 (1898).



sowie des Gegenstromprinzips auf die Gasverflüssigung durch C von Linde<sup>1)</sup> ein außerordentlicher Fortschritt gegenüber den früheren Verfahren. Die Größe der bei dem Joule-Thomson-Effekt so gut wie ausschließlich durch innere Arbeitleistung gegen die molekularen Anziehungskräfte erzielten Temperaturemiedrigung kann man für Luft nach der einfachen empirischen von Joule und Thomson aufgestellten Gleichung

$$\Delta T = 0,276 (p_1 - p_2) \left( \frac{273}{T_1} \right)^2$$

berechnen<sup>2)</sup>. Nimmt man in dieser Gleichung die Werte  $p_1 = 50$ ,  $p_2 = 1$  Atm an und für  $T_1$  die den Celsius-temperaturen  $+20^\circ$ ,  $\pm 0^\circ$ ,  $-20^\circ$ ,  $-60^\circ$ ,  $-100^\circ$ ,  $-140^\circ$  entsprechenden absoluten Temperaturen, so bekommt man Endtemperaturen von  $+8,3$ ,  $-13,5$ ,  $-35,7$ ,  $-82,2$ ,  $-133,7$  und  $-197^\circ \text{C}$ . Wie sich aus der zugrunde gelegten Gleichung für  $\Delta T$  ergibt, wachsen für gleiche Werte von  $p_1$  und  $p_2$  die  $\Delta T$ -Werte stark mit sinkender Temperatur. Die Kühlwirkungen des Joule-Thomson-Effektes sind in Fig. 114 graphisch für Luft durch strichpunktierte Linien veranschaulicht. Als Abszissen sind die Werte des Anfangsdruckes  $p_1$ , als Ordinaten die Endtemperaturen in Celsiusgraden aufgetragen. Bei jeder Linie ist  $p_2$  stets als 1 Atm und die Anfangstemperatur  $T_1$  gleich der dem Anfang der Linie für  $p = 1$  Atm entsprechenden gewählt. Man erhält wegen der Proportionalität zwischen Druckdifferenz  $p_1 - p_2$  und Temperaturemiedrigung  $\Delta T$  gerade Linien, die mit sinkender Temperatur steiler werden.

In Fig. 114 sind noch strichlierte Linien eingetragen, die nach H. Alt<sup>3)</sup> das Prinzip der Kühlwirkung bei einer Linde-Maschine zur Luftverflüssigung schematisch veranschaulichen. Läßt man Luft von 50 Atm auf 1 Atm bei einer Anfangstemperatur von  $-20^\circ \text{C}$  nach der Joule-Thomson'schen Versuchsanordnung expandieren, so kühlt sie sich auf  $-36^\circ$  ab, läßt man eine zweite auf diese Temperatur gekühlte Luftmenge wieder von 50 Atm auf 1 Atm expandieren, so erhält man  $-54^\circ$ , dann analog  $-101^\circ$ ,  $-136^\circ$  und  $-190^\circ \text{C}$ . Ungefähr bei dieser Temperatur von  $-190^\circ \text{C}$  ist der Dampfdruck der flüssigen Luft 1 Atm.

<sup>1)</sup> C. v. Linde, Ann. d. Phys. (3), 57, 328 (1896), Zst. f. die gesamte Kältetechnik 4, 23 (1897).

<sup>2)</sup> Die Formel ergibt sich als Näherungsausdruck aus einem gewissen, der Gl. (228) analogen Ausdruck, der wieder thermodynamisch erhalten wird, wenn man statt der der Gl. (228) zugrunde gelegten van der Waals'schen Zustandsgleichung die genauere Clausius'sche Gleichung nimmt (s. u.). 0,276 ist die Temperaturemiedrigung  $\Delta T$  für  $p_1 - p_2 = 1$  Atm und  $T_1 = 273$ .

<sup>3)</sup> H. Alt, Die Kälte, S. 24, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1910.

Die Art und Weise, wie C. von Linde den Joule-Thomson-Effekt in seiner Maschine verwendet, erläutert Fig. 119

In Fig. 119 ist rechts ein zweistufiger, z. B. mit Elektromotor angetriebener Kompressor von Whitehead u. Co. in Frume zu sehen. Wir denken uns, daß wir oben die Maschine in Gang setzen. In seinem rechten Niederdruckzylinder wird Luft, die durch Wattefilter von Staub

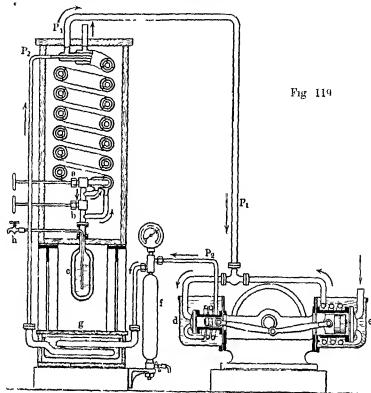


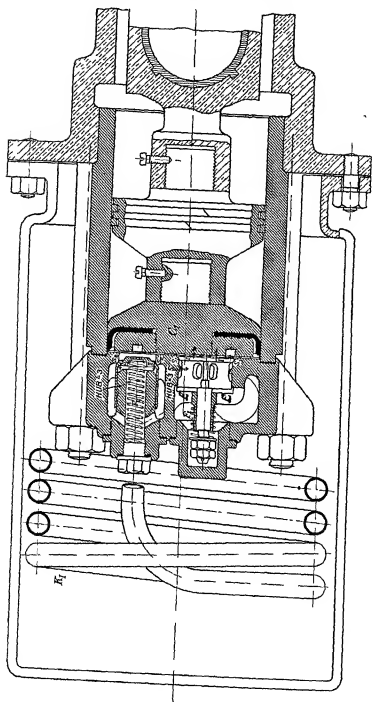
Fig. 119

und durch Natronkalk von  $\text{CO}_2$  befreit ist, durch *e* angesaugt und beim Vorwärtsgang des Zylinders auf ca. 20 Atm. zusammengepreßt<sup>1)</sup>. Die zusammengepreßte Luft durchstreicht unter Abgabe der Kompressionswärme ein wassergekühltes Schlangemohr und geht in den linken Hochdruckzylinder, von beträchtlich kleineren Dimensionen, wo sie auf 200 Atm. zusammengepreßt wird. Genauer erkennt man dies aus den Fig. 119a und 119b<sup>2)</sup>. In den Fig. 119a und 119b sind Längsschnitte durch den Nieder- und Hochdruckzylinder gezeichnet. Die Luft wird

<sup>1)</sup> In Fig. 119 sind die Ventile des Kompressors nicht gezeichnet, sie sind aus Fig. 119a u. b. zu sehen.

<sup>2)</sup> Die Fig. 119a und b wurden dem Verfasser in liebenswürdiger Weise von der Whitehead u. Co. AG in Frume überlassen.

Fig 119 a.



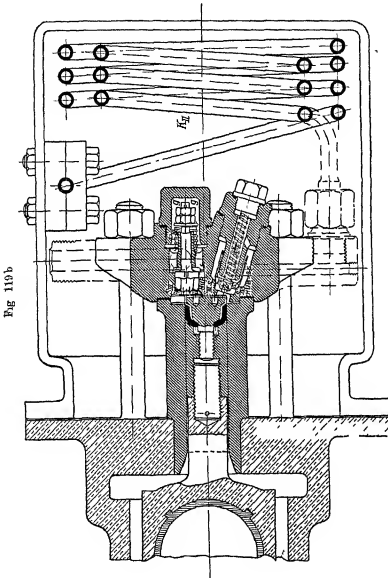
bei  $E$  (Fig. 119 a) angesaugt, wobei sie den Ventilteller  $II$ , der auf  $S_I S_I$  aufsitzt, entgegen der Feder  $F_I$  hebt, um in den Niederdruckzylinder zu gelangen. Hierbei hat man sich den Kolben  $C_I$  nach rechts gehend zu denken. Beim Rückgang des Kolbens  $C_I$  (nach links) zieht die Feder  $F_I$  den Ventilteller zurück, so daß er auf  $S_I S_I$  schließend aufsitzt. Die Luft geht dann durch das geöffnete Ventil  $III$  (Sitz  $S_{II} S_{II}$ , Feder  $F_{II}$ ) und durch die Kühlschlange  $K_I$  nach dem Hochdruckzylinder (Fig. 119 b). Hier wird sie aus dem Raum  $q$  durch das Ventil  $III$  (Sitz  $S_{III} S_{III}$ , Feder  $F_{III}$ ) in den Hochdruckzylinder angesaugt und durch das Ventil  $IV$  (Sitz  $S_{II} S_{II}$ , Feder  $F_{II}$ ) hinausgetrieben. Nach dem Passieren einer Kühlschlange ( $K_{II}$  in Fig. 119 b) geht die Luft durch den Wasserabscheider  $f$ , in dem sich das mitgenommene, als Schmiermittel im Kompressor verwendete Wasser, das die später erwähnten Ventile als Eis verstopfen würde, absetzt<sup>1)</sup>. Von  $f$  geht die Luft in die Kühlschlange  $g_1$ , die durch eine Eis-Salz-Mischung auf  $-20^\circ \text{C}$  gehalten wird. Hier setzen sich die letzten Spuren Wasser ab. Jetzt wird die Luft durch das Rohr  $P_2$  in ein System von drei nementergesteckten Metallrohren eingeführt, die nach außen durch schlechte Wärmeleiter isoliert sind. Die Luft von  $-20^\circ \text{C}$  geht zunächst durch das innerste Rohr  $P_2$  bis zu dem feinen von außen zu betätigenden Nadelventil  $a$ , wo sie den Joule-Thomson-Prozeß durchmacht, indem sie auf 20 Atm expandiert. Hierbei wird sie auf etwa  $-78^\circ \text{C}$  abgekühlt. Die Luft von  $-78^\circ \text{C}$  geht nun in dem zweiten Rohr nach oben und umspült hierbei nach dem Gegenstromprinzip die im Innenrohr nach  $a$  gehende Luft unter Vor Kühlung. Die rückstromende Luft von 20 Atm Druck geht dann durch Rohr  $P_1$  wieder in den Hochdruckzylinder und macht den Kreisprozeß von neuem durch<sup>2)</sup>. Der Effekt der im Gegenstrom zurückgehenden, abgekühlten Luft ist der, daß die Luft des innersten Rohres mit einer beträchtlich tieferen Temperatur als  $-20^\circ$  das Ventil  $a$  erreicht und somit durch den Joule-Thomson-Prozeß beträchtlich tiefer als auf  $-78^\circ \text{C}$  abgekühlt wird. Da die Luft des Innenrohres nach Passieren des Ventiles  $a$  immer zur kühlenden Rückstromluft wird, so erkennt man, daß sich durch die Ausnutzung der stark abgekühlten entspannten Luft im Gegenstromprinzip der Prozeß zu immer tieferen Temperaturen steigert<sup>3)</sup>. Schließlich ist die Temperatur so tief ge-

<sup>1)</sup> Die Dichtungen der Kolbenstangen sind aus Vulkanfaser und werden mit Wasser befeuchtet, um nicht anzuhängen. Das Wasser dient, wie oben erwähnt, auch als Schmiermittel der beweglichen Maschinenteile.

<sup>2)</sup> Das Ansaugen der Luft bei  $e$  findet nur so lange statt, bis genügend Luft für den Zirkulationsprozeß vorhanden ist.

<sup>3)</sup> Wenn der Apparat gut konstruiert ist, hat die rückstromende Luft an der Austrittsstelle aus dem Dreirohrensystem ihre Kälte so vollständig an die Innenluft abgegeben, daß sie die Temperatur  $-20^\circ \text{C}$  und die der eintretenden Luft erreicht hat.

worden, daß man zur Verflüssigung der Luft schreiten kann. Man öffnet das Nadelventil *b* so weit, daß  $\frac{1}{4}$  der Luft nach Passieren des Ventiles *a* noch durch das zweite Rohr geht, aber  $\frac{1}{4}$  durch *b* auf



1 Atm. unter weiterer Abkühlung expandiert. Von der durch *b* gegangenen Luft wird  $\frac{1}{4}$  bei der Expansion verflüssigt und tropft in den Dewar-Becher *c*, die übrigen  $\frac{3}{4}$  der durch *b* gegangenen Luft gehen durch das dritte Rohr des Rohrsystems unter Ausnutzung ihrer Kälte

im Gegenstromprinzip in die äußere Atmosphäre. Von  $c$  kann die flüssige Luft durch  $h$  nach außen gelassen werden<sup>1)</sup>.

Zur gleichen Zeit als Linde seine Maschine zur Luftverflüssigung in Deutschland ersann, erfand auch Hampson<sup>2)</sup> in England eine solche<sup>3)</sup>. Wir werden den Hampsonschen Apparat, der bequemer als die Lindesche Maschine zu handhaben ist, bei der jetzt zu besprechenden Wasserstoffverflüssigung kennen lernen. Da Dewar<sup>4)</sup>, der, wie erwähnt, als erster den Wasserstoff verflüssigte, seinen Apparat nicht ausführlich publiziert hat, so gehen wir auf seine Arbeitsweise nicht weiter ein. Apparate, um große Mengen von Wasserstoff zu verflüssigen, sind von M. W. Travers<sup>5)</sup>, K. Olszewski<sup>6)</sup>, H. Kameilingh Onnes<sup>7)</sup> und W. Neinst<sup>8)</sup> ersonnen worden. Wir haben schon gesehen, daß man den Wasserstoff allein durch Anwendung der Kaskademethode nicht verflüssigen kann, da es an einem geeigneten Kühlmittel fehlt, um die kritische Temperatur des Wasserstoffes zu erreichen. Ebensov wenig kann man aber den Wasserstoff verflüssigen, wenn man ihn, von Zimmertemperatur ausgehend, dem Joule-Thomson-Prozeß unterwirft. Er erleidet ja hierbei, wie wir wissen, eine Temperaturerhöhung. Wohl aber gelangt man zum Ziele, wenn man

<sup>1)</sup> Im selben Maße, als die Luft sich verflüssigt bzw. im dritten Rohr entweicht, wird jetzt neue Luft durch  $c$  angesaugt.

<sup>2)</sup> Hampson, *Nature* 53, 515—516 (1896). Eine genaue Beschreibung des Hampsonapparates zur Verflüssigung der Luft siehe bei M. W. Travers, *Experimentelle Untersuchung von Gasen*, S. 197—202, Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 1905 oder in Winkelmanns *Handbuch d. Physik* 2. Aufl., Bd. III, S. 885—887. Ueber die Theorie des Hampsonverflüssigers siehe E. Buckingham, *Bull. Bur. Stand.* 6, 12, 147 (1909).

<sup>3)</sup> Betreffs der Luftverflüssigungsverfahren in der Technik siehe (i. Glaude, *An liquide Oxygen, Azote Pur, Dunod et Pinat* 1909, H. Giese, *Verflüssigung der Luft und ihre Zerlegung*, Leipzig, H. A. L. Degener 1909, R. Linde, *ZS f. die gesamt. Kältetechnik* 18, 1—10 (1911) und O. Kausch, *ZS f. komp. u. flüss. Gase* 15, 1—7 (1913).

<sup>4)</sup> Betreffs Dewar siehe Anm. 1, S. 456 zur Vorgeschichte der  $H_2$ -Verflüssigung siehe S. v. Wroblewski, *Wien. Ber.* 97, 1321 (1883), L. Natanson, *ZS f. phys. Chem.* 17, 267 (1893), K. Olszewski, *Phil. Mag.* (5), 39, 199 (1894), *Ann. d. Phys.* (3), 56, 133 (1895).

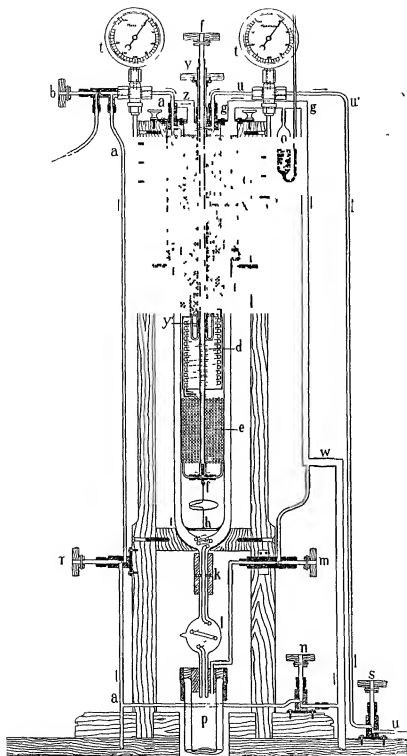
<sup>5)</sup> M. W. Travers, *Experimentelle Untersuchung von Gasen*, S. 204—217, M. W. Travers, *Phil. Mag.* (6), 1, 411 (1901). Siehe auch W. Ramsay u. M. W. Travers, *ZS f. phys. Chem.* 38, 669 (1901).

<sup>6)</sup> K. Olszewski, *Ann. d. Phys.* (4), 10, 773 (1903), 12, 196 (1903), siehe auch M. W. Travers, *Experimentelle Untersuchung von Gasen*, S. 217—220, auch Winkelmanns *Handbuch der Physik*, 2. Aufl., Bd. III, S. 895—896.

<sup>7)</sup> H. Kameilingh Onnes, *Comm. Lab. of Phys. Leiden*, Nr. 94 (1906).

<sup>8)</sup> W. Neinst, *ZS f. Elektrochem.* 17, 735—737 (1911). Siehe auch W. Meißner, *Veh. d. D. Phys. Ges.* 15, 340 (1913).

Fig 120



den Wasserstoff unter seinen Inversionspunkt bei  $-80^{\circ}$  abkühlt und jetzt den Joule-Thomson-Prozeß durchmachen läßt.

In Fig. 120 ist die sehr übersichtliche Apparatur von K. Olszewski<sup>1)</sup> zur Wasserstoffverflüssigung abgebildet.

Der Apparat besteht aus zwei Hampson'schen Verflüssigern, von denen der innere zur Luftverflüssigung, der äußere zur Wasserstoffverflüssigung dient. Wir betrachten zunächst die Luftverflüssigung. Die von einem Kompressor oder einer Stahlflaschenbatterie kommende, von Wasser und  $\text{CO}_2$  gereinigte Luft tritt durch das Rohr  $uu'u''$  ein. Das Luftzuführungsrohr verzweigt sich beim Eintritt in den Apparat in drei parallel geschaltete<sup>2)</sup> Metallröhren, die um eine axiale Metallspindel in vielen Windungen herumgeführt sind. Diese Windungen füllen den Raum  $a$  aus, den man auch Regenerator aus gleich weiter unten zu erwähnenden Gründen nennt. Nach Passieren des Raumes  $a$  umwinden die Röhren noch weiter die axiale Spindel, bis sie sich vor dem konaxialen Durchgangsventil  $\eta'$ , das von Hand mit Hilfe von  $\eta$  zu betätigen ist, wieder vereinigen. Hier entspannt sich die Luft in einer einzigen Stufe von 200 Atm bis auf 1 Atm unter Durchmachung des Joule-Thomson-Prozesses. Die entspannte, gekühlte Luft umstrichelt im Gegenstromprinzip die Außenseiten der Luftzuführungsrohren, indem sie zwischen deren Zwischenumräumen aufsteigt, und geht nach Abgabe ihrer Kälte an die neu zuströmende Luft (im Kaltegenerator) bei  $\nu$  aus dem Apparat. Bei Hampson fallen also das zweite und dritte Rohr der Linde-Maschine fort und die Entspannung wird in einer einzigen Stufe durchgeführt. Das Prinzip des Hampson-Apparates ist sonst das gleiche wie bei Linde. Die sich verflüssigende Luft sammelt sich in dem Kühlgefäß  $d$  an. Setzt man an  $\pi$  eine Vakuumpumpe, so kann man auch die flüssige Luft unter kleinerem Druck zur Temperaturerniedrigung siedeln lassen. Der innere, eben beschriebene Hampson-Verflüssiger befindet sich in einem nach außen gasdicht abgeschlossenen Metallgefäß, das an die oberste Metallplatte des Apparates geschraubt ist.

Der äußere Wasserstoffverflüssiger besteht nun aus einem oberen Regenerator  $c$  und einem unteren  $c'$ , die durch eine in  $d$  in der flüssigen Luft liegende Kühlschlange verbunden sind. Der Wasserstoff kommt vom Kompressor oder von Stahlflaschen unter 200 Atm Druck durch die Röhre  $aa'a''$  an und verteilt sich auf drei parallel geschaltete um den inneren Verflüssiger gewundene Röhren, die sich unten zur Kühl-

<sup>1)</sup> K. Olszewski, ZS f. kompl. u. flüssige Gase 14, 93, 111, 127 (1912).

<sup>2)</sup> Wenn eine Röhre sich durch Verunreinigungen der Luft (etwas Eis oder feste  $\text{CO}_2$ ) verstopft, übertren die anderen weiter.



schlange  $d$  vereinigen. Der strömende Wasserstoff wird also im Regenerator  $z$  durch die aufsteigende Innenluft, in der Kühlschlange  $d$  durch die flüssige Luft weiter unter seine Inversionstemperatur abgekühlt. Während der obere Teil des Regenerators  $c$ , durch Schafwolle oder dergleichen isoliert, in einem an die oberste Metallplatte des Apparates geschraubten Metallrohr sitzt, ist sein unterer Teil, mit Flanell umwickelt, in einen langen Dewar-Becher  $z$  eingepaßt<sup>1)</sup>. Nach Passieren der Kühlschlange  $d$  strömt der Wasserstoff noch durch den Regenerator  $c$  und wird endlich bei dem Ventill  $ff'$  entspannt. Ein Teil des Wasserstoffs verflüssigt sich und fließt, durch das Flanellfilter  $h$  von etwa vorhandener fester Luft usw. filtriert, durch die federnde Glasspinale bei  $l$  in den unteren, gut durch schlechte Wärmeleiter isolierten Dewar-Becher  $p$ , von dem nur der Hals in Fig. 120 gezeichnet ist. Der nicht verflüssigte Wasserstoff steigt, seine Kalte abgebend, durch  $z$  und  $c$  hoch und verläßt durch  $gg'w$  den Apparat, um wieder durch den Kompressor zum Kreislauf gezwungen zu werden. Der aus  $p$  abziehende Wasserstoff kann sich bei  $w$  mit dem aus  $c$  abziehenden vereinigen. Mit dem geschilderten Apparat, der Kalteverluste möglichst vermeidet, kann man pro Stunde ca. 1,5 l flüssigen Wasserstoff erhalten. Man hat mit flüssigem Wasserstoff Temperaturbäder von  $-252^{\circ}$  (Siedepunkt) bis  $-259^{\circ}$  C, während man mit flüssiger Luft solche im Bereich von  $-190^{\circ}$  bis  $-220^{\circ}$  C hat<sup>2)</sup>.

Die Verflüssigung des Heliums, des am schwersten kondensierbaren Gases, wurde endlich durch H. Kamerlingh Onnes<sup>3)</sup> in

<sup>1)</sup> Das obere Metallrohr ist durch einen Kautschukring gegen den Dewarbecher  $z$  abgedichtet.

<sup>2)</sup> Da zur Wasserstoffverflüssigung große Mengen sehr reinen Gases (Verstopfungen der Apparatur durch fest werdende Verunreinigungen<sup>1)</sup>) unter starkem Druck den Kieselant machen müssen und eventuell die vorzukühlende Luft unter Unterdruck zu setzen ist, so kann man sich leicht denken, daß die nötige Apparatur (Wasserstoffentwickler, große Gasometer, Reiniger und Wasserabscheider, Kompressionen und Vakuumpumpen, Stahlflaschen, Verflüssiger) eine sehr umfangreiche wird. Man sehe z. B. die Übersichtstafeln bei K. Olszewski, ZS f. komp. u. flüssige Gase 14, 127 (1912) oder H. Kamerlingh Onnes, Comm. Lab. of Phys. Leiden, Nr. 94e, Taf. II. Siehe auch W. Meißner, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 540 (1913).

<sup>3)</sup> H. Kamerlingh Onnes, Comm. Lab. of Phys. Leiden, Nr. 108 (1908). The liquefaction of helium. Betreffs der thermischen Eigenschaften des flüssigen Heliums siehe Comm. Nr. 119 (1911) und Nr. 124 (1912), bezüglich eines flüssigen Heliumbades konstanter Temp. (von  $-268,7$  bis  $-271,5^{\circ}$  C) siehe ib. Nr. 128 (1911). Zur Vorgeschichte der Heliumverflüssigung, siehe J. Dewar, Chem. News, 84, 49 (1901), CR 139, 421 (1904), M. W. Travers u. A. Jacques, ZS. phys. Chem. 45, 459 (1903), K. Olszewski, Ann. d. Phys. (4), 17, 994 (1905).

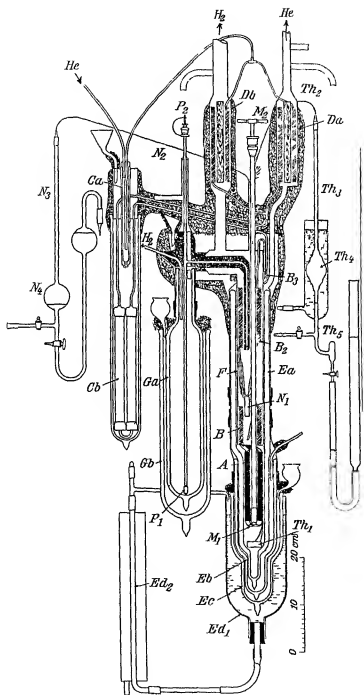
bewunderungswürdigen Experimenten durchgeführt<sup>1)</sup> Das Helium erleidet beim Joule-Thomson-Prozeß bei gewöhnlicher Temperatur ebenso wie der Wasserstoff eine Erwärmung Während aber der Inversionspunkt des Wasserstoffs bei  $-80^{\circ}\text{C}$  liegt, ist der des Heliums bei etwa  $-240^{\circ}\text{C}$  zu suchen Da nun weiter einerseits die kritische Temperatur des Heliums, wie wir jetzt aus den Messungen von Kameilingh Onnes wissen, bei  $-267,8^{\circ}\text{C}$  (d h 5,25 abs) liegt<sup>2)</sup> und man anderseits mit unter niedrigem Druck siedendem Wasserstoff nur bis  $-258^{\circ}\text{C}$  kommt, so muß man bei der Helumverflüssigung analog wie bei der Wasserstoffverflüssigung verfahren Man muß zunächst das Helium möglichst tief unter seine Inversionstemperatur durch flüssigen Wasserstoff vorkühlen und dann den Joule-Thomson-Prozeß durchmachen lassen Wir erwähnen gleich vorausgreifend, daß der Siedepunkt des Heliums bei  $-268,8^{\circ}\text{C}$  (d h 4,29° abs) liegt Der Verflüssiger, dessen sich Kameilingh Onnes bediente, ist aus Fig 121 zu sehen und nach Fig 120 leicht zu verstehen

Es wurden 200 l Helium aus Monazitsand hergestellt und dieses kostbare Gas mit Hilfe geeigneter Quecksilberpumpen, deren Einrichtung in der Originalarbeit einzusehen ist, in Zirkulation gesetzt Das Helium kommt unter einem Druck von 100 Atm in dem obersten Rohre (links am Kopfe der Fig 121) vom Kompressor an und passiert einen Wasserabscheider (a, der unter den Eispunkt durch Dämpfe von flüssiger Luft, die aus dem Dewar-Becher bei Ca aufsteigen, gekühlt wird Das von (a) kommende Heliumrohr teilt sich in zwei Rohre, die zu zwei Regeneratoren Da und Db führen Da wird, wie wir sehen werden, von abziehenden Helumdämpfen, Db von abziehenden Wasserstoffdämpfen gekühlt Nach Passieren von Da und Db vereinigen sich die Heliumrohre wieder und gehen durch das in flüssiger Luft liegende Rohr Cb mit ausgeglühten Holzkohle zum Zurückhalten kleinster Spuren von Luft Sodann geht das Helium durch die in flüssiger Luft liegende Kühlschlange B<sub>3</sub>, dann durch den Regenerator B<sub>2</sub>, der von Wasserstoffdämpfen gekühlt wird, sodann durch die im flüssigen Wasserstoff liegende Kühlschlange B<sub>1</sub> (Temperatur  $-258^{\circ}\text{C}$ ) und von hier endlich in die Regeneratorspule A, die von Helumdämpfen umspült wird Mit Hilfe des Ventiles M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> wird das Helium entspannt, verflüssigt sich zum Teil in dem nicht versilberten Dewar-Becher Ea, zum Teil ziehen die Helumdämpfe bei Da ab und gelangen wieder in den Kreis-

<sup>1)</sup> Von den übrigen Edelgasen sind die leicht zu verflüssigenden Xenon und Krypton sowie das sehr schwer zu verflüssigende Neon zuerst von W Ramsay u M W Travers, Phil Trans A 197, 47 (1901), das Argon von K Olszewski, Z f phys. Chem 16, 380 (1895) verflüssigt worden

<sup>2)</sup> Der kritische Druck beträgt 2,36 Atm

Fig. 121



lauf — Der flüssige Wasserstoff<sup>1)</sup> befindet sich in dem Dewar-Becher *Ga*, der durch flüssige Luft gekühlt wird, und kann nach *F* abgehoben werden. Er umspült ständig die Kühlschlange *B*. Daß er in richtigem Maß (richtiger Höhe) vorhanden ist, erkennt man mit Hilfe des Heliumthermometers  $N_1, N_2, N_3, N_4$ <sup>2)</sup>. Nur wenn das Thermometergefäß  $N_1$  in flüssigen Wasserstoff taucht, zeigt sich der richtige Stand des Quecksilbers in  $N_1$ . Der flüssige Wasserstoff in  $B_1$  steht unter einem Druck von 6 cm Quecksilber ( $-258^\circ \text{C}$ ), die Wasserstoffdämpfe werden durch *Db* zur Vakuumpumpe abgesaugt. Das Reservoir  $Th_1$  eines zweiten Heliumthermometers<sup>3)</sup>  $Th_2, Th_3, Th_4, Th_5$  befindet sich in dem flüssigen Helium. Der Dewar-Becher mit dem flüssigen Helium *Ea* ist von einem zweiten *Eb* mit flüssigem Wasserstoff gefüllten und von einem dritten *Ec* mit flüssiger Luft gefüllten umgeben. Die Dewar-Becher sind unversilbert und daher durchsichtig. *Ed*, endlich ist ein mit Alkohol gefülltes Glasgefäß, das das Beschlagen des Bechers *Ec* mit Wassereis verhindert. Kamerlingh Onnes erhielt mit diesem Apparat bei seinem ersten Verflüssigungsversuch 60 ccm flüssigen Heliums. Mit Hilfe des flüssigen Heliums stehen jetzt konstante Temperaturbäder von  $-268,8^\circ \text{C}$  ( $4,29^\circ \text{abs}$ ) zur Verfügung. Bei dieser Temperatur siedet, wie erwähnt, das Helium bei 1 Atm. Vermindert man aber den Druck auf 3 cm Quecksilber, so stellt sich eine Temperatur von  $-271,6^\circ \text{C}$  ( $1,48^\circ \text{abs}$ ) her, was wohl die tiefste bisher erreichte Temperatur sein dürfte<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Es waren insgesamt 20 l nötig.

<sup>2)</sup>  $N_1$  ist eine Metallkapillare.

<sup>3)</sup> Mit Helium unter einem Druck kleiner als 1 Atm gefüllt.

<sup>4)</sup> Ueber die Messung sehr tiefer Temperaturen mit Thermoelementen, Widerstandsthermometern und Gasthermometern siehe weiter unten.

## C. Der flüssige Aggregatzustand.

Da wir auf S 432 bereits die nötigen einleitenden Vorbemerkungen betreffs des flüssigen Zustandes gemacht haben, können wir uns jetzt gleich der Besprechung der einzelnen Eigenschaften der Flüssigkeiten zuwenden. Wir beginnen mit der Dichte bzw dem spezifischen Volumen der Flüssigkeiten.

### 1 Dichte und spezifisches Volumen der Flüssigkeiten.

Dichte von Flüssigkeiten bei mittleren Temperaturen

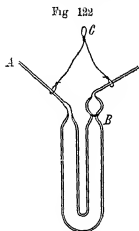
Während bei Gasen in den meisten Fällen infolge der einfachen Natur der Gasgesetze nur die Dichte bei  $0^{\circ}$  und 760 mm Druck von Interesse ist, muß bei den Flüssigkeiten infolge der noch wenig fortgeschrittenen Theorie des flüssigen Aggregatzustandes die Dichte durch ein möglichst großes Temperatur- und Druckintervall verfolgt werden. Wir betrachten zunächst die dem Experiment leichter zugänglichen mittleren Temperaturgebiete.

Da die Dichte einer Substanz definiert ist als der Quotient aus einer bestimmten Masse der Substanz durch das von ihr unter den herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen eingenommene Volumen in Kubikzentimetern, so ist bei der Dichtebestimmung einer Flüssigkeit eine Massebestimmung (Wagung), eine Volumbestimmung sowie eine Temperatur- und Druckmessung durchzuführen. Die schwierigste dieser Messungen ist die genaue Volumbestimmung, während die übrigen die als bekannt und geläufig vorausgesetzt werden können. Zur Volumbestimmung von beliebigen Flüssigkeiten verfährt man direkt oder indirekt stets so, daß man das Volumen der mit den Flüssigkeiten bis zu einer bestimmten Marke angefüllten festen Gefäße durch Auswägen mit Flüssigkeiten bekannter Dichte (Eichflüssigkeiten) bestimmt. Als solche Eichflüssigkeiten kommen nur Wasser und Quecksilber in Betracht. Wir setzen für das Folgende die Dichte des Wassers und des Quecksilbers bei 1 Atm Druck in dem uns interessierenden Temperaturbereich als mit genügender Ge-

nauigkeit bekannt voraus<sup>1)</sup> und werden die Methoden zur Bestimmung der Dichten dieser Flüssigkeiten bald kennen lernen.

Bei Temperaturen, die unterhalb des Siedepunktes der zu untersuchenden Flüssigkeiten liegen, wo also die Dampfdrucke der Flüssigkeiten kleiner als 1 Atm sind, kann man sich der gewöhnlichen Pyknometer bzw der Dilatometer bedienen, indem man entweder die verschiedenen Flüssigkeitsmassen feststellt, die ein und dasselbe markierte Gefäßvolumen bei verschiedenen Temperaturen erfüllen, oder

die verschiedenen Volumina feststellt, die ein und dieselbe Flüssigkeitsmasse bei verschiedenen Temperaturen einnimmt<sup>2)</sup>. Ein sehr einfaches und geeignetes Spiengelsches Pyknometer in der Form, die ihm von Perkin<sup>3)</sup> gegeben wurde, ist in Fig 122 abgebildet.



Man füllt das Pyknometer durch Ansaugen an der engen<sup>4)</sup> Röhre bei B mit Flüssigkeit und hängt das Pyknometer in einem Flüssigkeitsbad bekannter Temperatur derart auf, daß die Marke bei B und die Mündung von A etwa in der gleichen Horizontalen liegen. Durch Berühren der Mündung A mit Filterpapier saugt man so viel Flüssigkeit ab, daß der Flüssigkeitsmeniskus genau bei der Marke B

steht, also das Pyknometer von A bis B mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist. Nachdem man das Pyknometer außen getrocknet hat, wiegt man es mit der Flüssigkeit gefüllt, wobei durch die Kugel B Spielraum für die Ausdehnung der Flüssigkeit gegeben ist, falls die Temperatur bei der Wägung höher als bei der Füllung ist. Durch Wägung des leeren Pyknometers hat man dann die Flüssigkeitsmasse, mit der man

<sup>1)</sup> Siehe die Tabellen in Landolt Boirstein-Roth, 4 Aufl, S 42–47.

<sup>2)</sup> Betreffs der übrigen bekannten Methoden zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten (wie die mit Meßkolben, Meßzylindern, Büretten und Pipetten, mittelst des Auftriebes z B Mohr'sche Waage), sowie der Aerometer (siehe z B F Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11 Aufl, S 66–70 oder Ostwald, Luther Druckers, Hand- und Hilfsbuch zur Ausföhrung physikochemischer Messungen, 3 Aufl, S 160–181 u 202–210) ferner W Felgentraeger in A Stahl, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd III, I, S 39–42, Leipzig Veit u Co 1912, endlich die Lehrbücher der Physik von Ohlwald, von Muller Pouillet, Pfundler und das Handbuch der Physik von Winkelmann. Die Auftriebsmethode läßt sich, wie F Kohlrausch u W Hallwachs (Ann d Phys [3], 53, 14 (1894), 56, 18, (1895)) zeigten, sehr genau ausföhren.

<sup>3)</sup> W H Perkin, J Chem Soc 45, 444 (1884).

<sup>4)</sup> Die Röhren A und B sind zur möglichsten Vermeidung von Verdampfung sorgfältig gewählt.

operiert. Bei den Wägungen ist natürlich der Luftauftrieb zu berücksichtigen — Zur Bestimmung des Volumens zwischen *A* und *B* genügt eine einzige Wägung mit Wasser oder Quecksilber bekannter Temperatur nicht, da das Volumen des Glasgefäßes zwischen *A* und *B* nicht konstant dasselbe ist, sondern sich mit der Temperatur ändert. Man kann dann so verfahren, daß man das bei mehreren Temperaturen zwischen *A* und *B* mit Wasser oder Quecksilber gefüllte Pyknometer auswägt und die aus den bekannten Dichten der Eichflüssigkeiten ermittelten Volumina als Ordinaten gegen die Temperaturen als Abszissen aufträgt. Aus der Volumtemperaturkurve hat man dann auch für die zwischenliegenden, nicht gemessenen Temperaturen die Volumina des Pyknometers<sup>1)</sup> — Ist *m* die im Pyknometer gewogene Flüssigkeitsmenge bei der Temperatur  $\theta$ , *v* das zugehörige Pyknometervolumen, so ist die Dichte  $\delta$  der Flüssigkeit bei der Temperatur  $\theta$  gleich  $\frac{m}{v}$ .

Während man also beim Pyknometer, wie bereits erwähnt, bei verschiedenen Temperaturen stets ein und dasselbe markierte Volumen<sup>2)</sup> mit Flüssigkeit erfüllt, also die Flüssigkeitsmasse variiert, verfährt man umgekehrt beim Kopp'schen Dilatometer, von dem zwei gebrauchliche, von Ostwald verbesserte Formen in Fig 123 a und b dargestellt sind.

An ein zylindrisches Gefäß sind oben und unten zwei Kapillarrohren angesetzt (Fig 123 a), die untere ist nach oben gebogen und endet in einem horizontalen Stück mit eben geschliffener Endfläche. Man füllt den Apparat durch Eintauchen des längeren Kapillare des auf den Kopf gestellten Dilatometers in die zu untersuchende Flüssigkeit und Saugen an dem gebogenen Kapillarestück. Nach Umdrehen des Dilatometers verschließt man das eine Kapillarende durch Anpressen einer eben geschliffenen Glasplatte mit Hilfe eines kleinen Bügels *v* mit Druckschraube<sup>3)</sup>. Nach der Füllung steht der Flüssigkeitsmeniskus bei

Fig 123 a

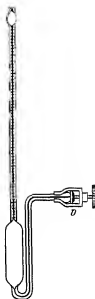


Fig 123 b



<sup>1)</sup> Weiteres über Dichtbestimmungen mit dem Pyknometer, sowie über verschiedene Pyknometerformen siehe in der unten Anm. 2 S. 470 genannten Literatur.

<sup>2)</sup> Die Variation des Gefäßvolumens ist beträchtlich kleiner als die des Flüssigkeitsvolumens.

<sup>3)</sup> Man kann auch ein dünnes Guttaperchablatt als Dichtung zwischen Glas

Zimmertemperatur in der unteren Partie der genau graduierten und auskalibrierten längeren Kapillare, während die andere samt der zylindrischen Erweiterung vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist. Man bestimmt nun einerseits durch Wägung die konstante Flüssigkeitsmasse in dem Dilatometer und hebt anderseits ihr variables Volumen bei verschiedenen Temperaturen des in Flüssigkeitsbader eingesenkten Dilatometers ab. Da man das Volumen des Dilatometergefäßes und der Kapillaren bei verschiedenen Temperaturen durch Auswägen mit Eichflüssigkeiten bestimmt hat, so kann man die an den Marken des Dilatometers bei beliebigen Temperaturen abgelesenen Volumina der zu untersuchenden Flüssigkeit in Kubikzentimetern auswerten und hat so die gewünschten Flüssigkeitsdichten. Um bei größeren Temperaturintervallen die aus dem Flüssigkeitsbad herausreichende Kapillare nicht zu groß werden zu lassen, hat Ostwald an dem Dilatometer (Fig. 123 b) eine Kapillare mit kugelförmigen Erweiterungen angebracht, zwischen denen graduierte Kapillarstücke die Verbindung herstellen. Man wählt die Temperaturen so, daß der Flüssigkeitsmeniskus zwischen die Kugeln zu liegen kommt. Das Volumen der Kugeln muß natürlich in Abhängigkeit von der Temperatur genau bekannt sein.

In betreff analoger Apparate, die zur Bestimmung von Flüssigkeitsdichten beim Siedepunkt dienen, sei auf das von W. Ramsay und L. Meyer angegebene und von Neubek<sup>1)</sup> beschriebene Pyknometer verwiesen.

Für Dichtebestimmungen von Flüssigkeiten über ihrem Siedepunkt, also bei Drucken größer als 1 Atm. gewinnt der von W. Ramsay und S. Young<sup>2)</sup> eingeführte Begriff der orthobaren Dichte bzw. des orthobaren spezifischen Volumens physikalisch-chemische Wichtigkeit. Unter diesen orthobaren Größen versteht man nämlich die Dichte bzw. das spezifische Volumen der Flüssigkeit, gemessen unter einem Drucke, der gleich dem ihres gesättigten Dampfes ist, d. h. also unter solchen Bedingungen, wo Flüssigkeit und Dampf koexistieren. Da die Flüssigkeiten bis in ziemlich nahe der kritischen Temperatur nur sehr wenig kompressibel sind, so kann man die bei unterhalb ihres Siedepunktes liegenden Temperaturen bei 1 Atm. Druck gemessenen Dichten als die orthobaren ansprechen. Da aber die Dampfdrucke der Flüssigkeiten oberhalb ihres Siedepunktes beträchtliche Werte annehmen und ebenso die Kompressibilität der Flüssigkeiten bei Annäherung an die

platte und Kapillarende legen. In vielen Fällen (nicht angreifende Flüssigkeiten) genügt auch Sugillackverschluß.

<sup>1)</sup> Neubek, 78 f. phys. Chem. 1, 653 (1887), siehe auch J. Traube, Physikalisch-chemische Methoden, S. 20, H. mburg u. Leipzig, I. Vol. 1893.

<sup>2)</sup> W. Ramsay u. S. Young, Phil. Trans. 177, 135 (1886).



kritische Temperatur stark wächst (siehe später), so hat man dann zur Bestimmung der orthobaren Größen tatsächlich auf die Koexistenz der flüssigen und dampfförmigen Phase zu sehen. Ein Apparat zur Bestimmung der orthobaren Dichten und spezifischen Volumina von flüssi-

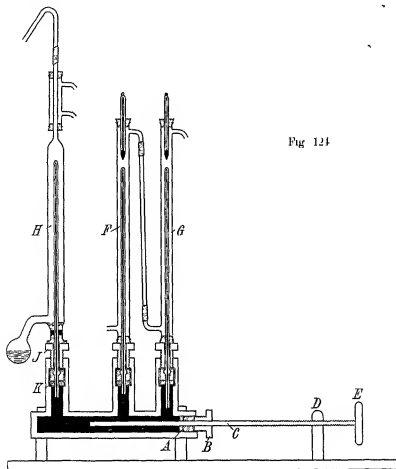


Fig 124

gen und gesättigten Dämpfen nach W Ramsay und S Young<sup>1)</sup> ist in Fig 124 abgebildet

Der Apparat von Fig 124 stellt eine verbesserte Form des Ap-

<sup>1)</sup> W Ramsay u S Young, Phil Trans A, 176, 57 (1887), siehe auch S Young, Stoichiometry, S 142, London, Longman, Green and Co 1908 und S Young, The Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society, New Series 12, 393 (1909/10) endlich M W Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S 251, Braunschweig, F. Vieweg u Sohn 1905 und Z Klemensiewicz in A Stuhlen's Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd III, 1 S 306, Leipzig, Veit u Co 1913

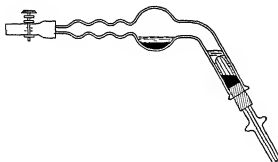
parates von Andrews (Fig. 110) das Ei besteht aus einem horizontal gelagerten schmiedeeisernen Rohr von 1 cm lichter Weite und  $\frac{1}{2}$  cm Wandstärke, dessen eines Ende geschlossen ist, während das andere Ende einen dicken Stahling *A* und eine durchbohrte Schraube *B* aufweist, durch welche der bei *D* gestützte, durch *E* ziehbare Stahlstempel *C* hindurchgeht. Die Dichtung zwischen Stahling *A* und Schraube *B* wird bewirkt durch einen mit Talg getaukten Keilzendocht, der rund um *C* gewunden wird. Der Eisenzylinder hat drei vertikal stehende Ansatzrohren und eine horizontale, in Fig. 124 nicht dargestellte, nach hinten führende Rohre, die in einiger Entfernung vom Zylinder ebenfalls nach oben gebogen ist. Die drei vertikalen Rohren haben wieder durchbohrte Schraubverschlußstücke, durch welche drei dickwandige, graduierte und genau kalibrierte Piezometerrohren von 1,5 mm innerem Durchmesser gehen. Der dichte Verschluß wird in der Weise herbeigeführt, daß auf die Stahlinge *K* Kautschukstopfen gelegt sind, die beim Anziehen der Schrauben *J* zusammengepreßt werden. Unterhalb der Schrauben haben die Piezometerrohren kugelförmige Erweiterungen, die gegen eine Lederauflage am Boden der Verschlußstücke *J* drücken. Die zwei Piezometerrohren *F* und *G* dienen als Luftmanometer, *F* für kleinere Drucke, *G* mit unten erweitertem Reservoir für größere Drucke. Beide Manometer sind von Wasser bekannter Temperatur umspült. Das dritte Vertikalrohr *H* ist das eigentliche Versuchsrohr, in dem sich die Flüssigkeit mit ihrem Dampf befindet. Das Rohr wird von Dämpfen einer Heizflüssigkeit, die man unter verschiedenem Druck sieden läßt, umspült. Der ganze Eisenzylinder und ein Teil der Piezometerrohren ist mit Quecksilber gefüllt, das durch Verstellung des Stempelkolbens den nötigen Druck auf die Flüssigkeit im Versuchsrohr ausübt.

Die Luftmanometer werden geeicht, indem man in den vierten, oben erwähnten, nicht gezeichneten Seitenarm des Apparates ein offenes langes Glasrohr einschraubt, das als offenes Quecksilbermanometer zur direkten Bestimmung des Druckes dient. Man bestimmt für eine Temperatur und ein Volumen den zugehörigen Druck der Luft in dem Niederdruckmanometer und hat somit die Luftmenge in diesem Manometer. Man verschließt dann nach Abschrauben des offenen Manometers den Seitenarm und eicht das Hochdruckmanometer mit dem Niederdruckmanometer unter Berücksichtigung der Abweichungen der Luft vom idealen Gaszustand nach Amagats Beobachtungen. Die Füllung des dritten Piezometerrohres mit der zu untersuchenden Flüssigkeit erläutert Fig. 125.

Das Piezometerrohr (Fig. 125 rechts unten) wird mittels Kautschukstopfen in ein Kugehohr eingesetzt. In der Kugel sowie über dem Kautschukstopfen befindet sich etwas Quecksilber. Die zu untersuchende

Flüssigkeit wird in die Kugel eingebracht oder direkt hineindestilliert. Man evakuiert dann den Apparat und erhitzt nach Abschluß des Gummischlauchs durch den Quetschhahn die Flüssigkeit zum Sieden unter gleichzeitigem Erwärmen des Versuchsohres. Bei seinem Erkalten kann man es durch geeignetes Neigen mit der Flüssigkeit anfüllen, die in dem Versuchsohr zum gänzlichen Austreiben der adhaerierenden Luft noch zum mehrmaligen Sieden gebracht wird. Durch plotzliches Vertikalstellen des Piezometerohres läßt man sodann so viel Quecksilber aus der Kugel in das Piezometer eintreten, daß dieses noch zu etwa  $\frac{1}{4}$  mit der Flüssigkeit gefüllt bleibt. War das Piezometerohr völlig luftfrei, so kondensiert sich der in ihm enthaltene Flüssigkeitsdampf beim Eindringen des Quecksilbers völlig. Man nimmt dann nach dem Abkühlen

Fig 125



das Piezometer von dem Kugelapparat ab, versieht es mit Kautschukstopfen und Verschlussschraube und erwärmt unter Aufrechtstellung des mit dem Daumen verschlossenen Piezometers die untere Partie etwas mit der Hand, so daß ein Quecksilbertöpfchen austritt, in diesem Moment senkt man dann das Piezometer in das Quecksilber des Eisenzylinders von Fig 124 ohne jeden Luftzutritt ein.

Die in dem Piezometer vorhandene Flüssigkeitsmenge  $m$  bestimmt man, indem man ihr Volumen bei 1 Atm Druck und einer Temperatur unter ihrem Siedepunkt<sup>1)</sup> abliest. Da das Volumen des Piezometers bei allen Temperaturen<sup>2)</sup> und ebenso die Dichten der Flüssigkeit bei 1 Atm Druck nach Pyknometerbestimmungen als bekannt vorausgesetzt werden, so weiß man die Flüssigkeitsmasse im Versuchsohr. Geht man zu Temperaturen über dem Siedepunkt über, so verfährt man zur Bestimmung der spezifischen Volumina von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf

<sup>1)</sup> Es ist dann nur die flüssige Phase vorhanden.

<sup>2)</sup> Es kommt dies auf die Kenntnis des Glasausdehnungskoeffizienten hinaus, d. h. auf eine Auswägung des Piezometer Volumens mit Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen.

( $v_f$  und  $v_d$ ) folgendermaßen: Man gibt zuerst bei konstant gewählter Temperatur solchen Druck, daß die ganze Flüssigkeit kondensiert ist und erwaibt ihn dann langsam, bis sich etwas Dampfphase bildet.

Man liest dann die Volumina von Flüssigkeit und Dampf ( $V_f'$  und  $V_d'$ ) ab und läßt sodann noch mehr Flüssigkeit verdampfen, wobei wieder die Volumina  $V_f''$  und  $V_d''$  abgelesen werden. Be-

Fig. 126



zeichnen wir das Verhältnis  $\frac{V_d}{V_f}$  mit  $R$ , so gilt die Gleichung

$$R = \frac{V_d'' - V_f'}{V_f' - V_f''},$$

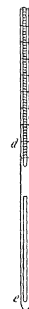
da das Volumen im Zähler und Nenner das einer und derselben Masse im flüssigen und gesättigten dampfförmigen Zustand ist. Das Volumen der Flüssigkeit unter ihrem gesättigten Dampfdruck wurde bei vollkommener Kondensation

$$V_f = V_f' + \frac{V_d'}{R} = V_f'' + \frac{V_d''}{R}$$

betragen. Durch Division von  $V_f$  durch  $m$  hat man dann  $v_f$  und aus  $R v_f$  auch  $v_d$ . Aus den geschilderten Ablesungen kann man also die spezifischen Volumina bzw. die Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf ableiten.

Will man mit Flüssigkeiten arbeiten, die Quecksilber angreifen, so kann man sich einer Methode S. Youngs<sup>1)</sup> bedienen, dessen zahlreiche, für das Flüssigkeitsgebiet klassische Arbeiten wir allmählich kennen lernen werden (Fig. 126).

Ein Stück einer Barometerrohre von ca. 1,5 mm lichter Weite und ca. 60 cm Länge wird bei  $d$  im Gebläse zusammenfallen gelassen, so daß das Stück  $d-c$  als Handhabe dienen kann, während das andere Ende der Rohre vorläufig noch offen bleibt. Man kalibriert die Rohre von  $d$  bis nahe ans offene Ende genau aus. Zur Füllung der Kapillare mit Flüssigkeit bedient man sich der Vorrichtung von Fig. 127.



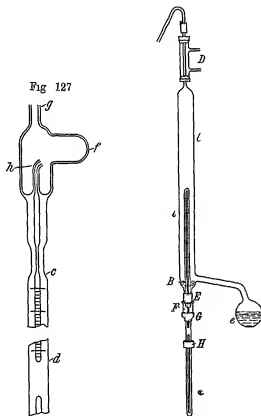
Man schmilzt das Kapillarrohr bei  $c$  an das in Fig. 127 gezeichnete Kopfstück an und bringt in  $f$  so viel Flüssigkeit ein, daß  $\frac{1}{2}$  der Ausbauchung  $f$  mit ihr gefüllt ist. Man setzt bei  $g$  einen Gummischlauch samt Quetschhahn an, evakuiert, bringt die Flüssigkeit zum Sieden und füllt auf die oben beschriebene Art die Kapillare mit Flüssigkeit an. Die umgebogene Rohre  $h$  verhindert ein direktes Hinausschleudern der siedenden Flüssigkeit aus der Kapillare gegen den Gummischlauch. Man einleitet die Flüssigkeit in der

<sup>1)</sup> S. Young, J. Chem. Soc. 59, 17, 126, 929 (1891), siehe hierzu auch G. Ter. Gazarian, J. de chim. phys. 4, 140—169 (1906).

Kapillare so lange, bis wieder nur etwa  $\frac{1}{4}$  von ihr erfüllt ist, laßt durch Neigen des Apparates die überschüssige Flüssigkeit sich bei *f* sammeln und schmilzt bei *c* ab. Die Eihitzung wird in dem Apparat von Fig. 128 vorgenommen.

Das abgeschmolzene Kapillarrohr wird mittels Gummischlauch *E* in dem Heizmantel *C* festgehalten. Auf das Kapillarrohr wird mit Hilfe

Fig. 128



des Schlauches *G* ein weiteres Glasrohr mit Wasser übergeschoben, das den Gummischlauch *E* feucht erhält. Es ist dies notwendig, damit man, wenn der Heizmantel vollig mit Dampf bei *e* unter einem bestimmten Druck siedenden Flüssigkeit angefüllt ist, das Kapillarrohr um ein beträchtliches Stück in den Heizmantel hineinschieben kann. Bevor noch der Mantel vollig mit Dampf gleichmäßiger Temperatur eifüllt ist, darf die Flüssigkeit des Kapillarrohres noch nicht in ihn hineinragen, da sie sonst verdampfen und sich wegen ungleichmäßiger Temperatur im oberen Teil der Kapillare niederschlagen würde. Durch

Flüssigkeitstropfen, die an der Wandung der Kapillare dann haften, konnte das abgelesene Flüssigkeitsvolumen auf diese Weise zu klein ausfallen.

Zur Berechnung der spezifischen Volumina  $v_f$  und  $v_d$  operiert man am besten mit zwei Apparaten, in denen die Substanzmengen verschiedene sind. Man bestimmt die in beiden Apparaten vorhandenen Flüssigkeitsmassen  $m_1$  und  $m_2$ , indem man die Kapillarrohren in ein Wasserbad von Zimmertemperatur bringt und die Volumina abliest. Sind die Dampfspannungen der Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur gering, so ist die

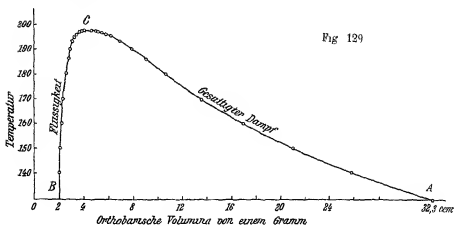


Fig. 129

Dampfmasse neben der Flüssigkeitsmasse zu vernachlässigen<sup>1)</sup>. Aus der bei Zimmertemperatur bekannten Flüssigkeitsdichte und dem erwähnten abgelesenen Flüssigkeitsvolumen hat man  $m_1$  und  $m_2$ <sup>2)</sup>. Hat man bei der erhöhten Temperatur  $\theta$  die Volumina  $V_f'$  und  $V_d''$  der Flüssigkeit und  $V_f''$  und  $V_d'$  des Dampfes in beiden Apparaten abgelesen und bezeichnet man wieder das Verhältnis der spezifischen Volumina  $\frac{v_d}{v_f}$  mit  $R$ , so würde das Volumen der Flüssigkeit in beiden Apparaten bei vollständiger Kondensation sein

$$V_f' + \frac{V_d'}{R} \quad \text{und} \quad V_f'' + \frac{V_d''}{R}$$

Die spezifischen Volumina der Flüssigkeit würden also sein

$$v_f = \left( V_f' + \frac{V_d'}{R} \right) \cdot \frac{1}{m_1} \quad \text{und} \quad v_f = \left( V_f'' + \frac{V_d''}{R} \right) \cdot \frac{1}{m_2}$$

<sup>1)</sup> In anderen Fällen kann man aus der bekannten Dampfspannung, der Temperatur und dem Volumen des Dampfes nach den Gasgesetzen die Dampfmasse ermitteln.

<sup>2)</sup> Stellt man das Kapillarrohr auf den Kopf, so kann man durch Ablesen des Flüssigkeitsvolumens das zugeschmolzene Ende des Apparates auskalibrieren.

Hieraus ergibt sich

$$R = \frac{V_D' - V_I'}{v_1 m_1 - V_I'} = \frac{V_D'' - V_I''}{v_2 m_2 - V_I''}$$

und somit schließlich

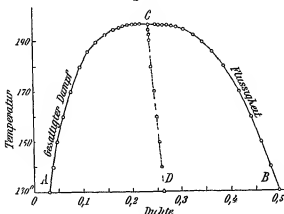
$$v_2 = \frac{V_D'' V_I' - V_D' V_I''}{m_1 V_D'' - m_2 V_D'} \quad \text{bzw.} \quad v_D = R \cdot (1)$$

S Young hat nun für eine größere Zahl von Substanzen die orthobaren spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf gemessen. Die Daten zu B für normales Pentan sind in Fig 129 verzeichnet, in der die Abszissen die orthobaren spezifischen Volumina und die Ordinaten Celsius temperaturen sind.

Mit steigender Temperatur nähern sich die spezifischen Volumina der beiden Phasen immer mehr, bis sie bei der kritischen Temperatur der Substanz zusammenfließen (Maximum der Kurve). Trägt man sich als Abszissen die orthobaren Dichten und als Ordinaten wieder die Temperaturen auf, so erhält man die Kurve von Fig 130.

L Cailliet und E Mathias<sup>2)</sup> fanden nun, daß die Mittelwerte der orthobaren Dichten von Flüssigkeit und Dampf in ihrer Ab-

Fig 130



hängigkeit von der Temperatur eine gerade Linie ( $CD$  Fig 130) geben (Gesetz der Mittellinie von Cailliet und Mathias). Wie außerordentlich genau dieses Gesetz bei normalem Pentan gilt, ersieht man aus den Messungen Youngs zwischen  $0^\circ \text{C}$  und der kritischen Temperatur  $197,2^\circ \text{C}$ , die in Tab 52 und Fig 130 wiedergegeben sind.

<sup>1)</sup> Die Dampfdrucke brauchen bei den geschilderten Methoden für gewöhnlich nicht bekannt zu sein.

<sup>2)</sup> L Cailliet u E Mathias, CR **102**, 1202 (1886), **104**, 1563 (1887), siehe auch S Young, Phil Mag <sup>(3)</sup>, **50**, 291 (1900).

Tabelle 52

Temperatur	$\delta_l$	$\delta_n$	Mittel	Berechnet	$\Delta \cdot 10^4$
0°	0,6454	0,0008	0,1231	0,3231	0
30	0,6165	0,0021	0,3095	0,3093	-2
50	0,5917	0,0046	0,3001	0,3001	0
70	0,5739	0,0079	0,2909	0,2909	0
90	0,5508	0,0129	0,2816	0,2817	+1
110	0,5248	0,0203	0,2725	0,2725	0
130	0,4957	0,0310	0,2634	0,2633	-1
150	0,4604	0,0476	0,2540	0,2541	+1
170	0,4162	0,0781	0,2448	0,2449	+1
180	0,3867	0,0939	0,2401	0,2403	+2
190	0,3445	0,1269	0,2357	0,2357	0
195	0,3065	0,1609	0,2337	0,2334	-3
197	0,2640	0,2005	0,2323	0,2325	+2
197,1	0,2560	0,2090	0,2326	0,2324	-2
197,15	0,2472	0,2168	0,2320	0,2324	+4

In der fünften Kolonne sind die mittleren Dichten nach der linearen Gleichung

$$\delta_{m,0} = \delta_{m,0} + \alpha \theta$$

berechnet, wo  $\delta_{m,0} = 0,3231$  und  $\alpha = -0,00046$  ist

Wie man sieht, bietet das Gesetz von der Mitteltemperatur ein bequemes Mittel, um die kritische Dichte genau zu bestimmen (s w u)

Wie bei normalem Pentan, so bekommt man bei den meisten Substanzen, mit Ausnahme der assoziierenden (s w u) Flüssigkeiten, z. B. Alkoholen, durch ein großes Temperaturgebiet fast genau gerade Linien, die nur eine sehr leichte Krümmung zeigen, aber jedenfalls noch ein gutes Stück von der kritischen Temperatur ab in den meisten Fällen streng gerade Linien sind

Orthobare Kurven entsprechend Fig 130 sind unter anderen aufgenommen worden von L. Caillietet und E. Mathias<sup>1)</sup> für CO<sub>2</sub> (-34° bis +30,2° C), für SO<sub>2</sub> (0 bis +155° C), für N<sub>2</sub>O (-28° bis +34° C) und für C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (-30° bis +90° C), von E. H. Amagat<sup>2)</sup> für CO<sub>2</sub> (0 bis 31,35°), von Villard<sup>3)</sup> für N<sub>2</sub>O (0 bis 36°), von v. Hirsch<sup>4)</sup> für Propionsäure, n-Buttersäure, 1-Buttersäure und

<sup>1)</sup> L. Caillietet u. E. Mathias, J. de phys. (2), 5, 549 (1886) und CR 104, 1563 (1887)

<sup>2)</sup> E. H. Amagat, CR 114, 1093 (1892)

<sup>3)</sup> Villard, CR 118, 1096 (1894)

<sup>4)</sup> v. Hirsch, Ann. d. Phys. (3), 69, 456 (1899)



Toluol im Bereich von  $190^{\circ}$  bis  $280^{\circ}$  C, von W H Keesom<sup>1)</sup> und von H Kamerlingh Onnes und W H Keesom<sup>2)</sup> für  $\text{CO}_2$  (24 bis  $31^{\circ}$ ), von C Dieterici<sup>3)</sup> für  $\text{NH}_3$  (0 bis  $100^{\circ}$ ), von C H Brinkman<sup>4)</sup> für Methylchlorid, von G Ter-Gazarian<sup>5)</sup> für Aceto- und Propionitril (von  $21^{\circ}$  bis  $290^{\circ}$ ), von E Mathias<sup>6)</sup> für  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $-24^{\circ}$  bis  $+33^{\circ}$  C) und endlich insbesondere noch von S Young<sup>7)</sup> S Young untersuchte<sup>8)</sup> n-Pentan (0 bis  $197^{\circ}$ ), i-Pentan (0 bis  $187^{\circ}$ ), n-Hexan (0 bis  $230^{\circ}$ ), n-Heptan (0 bis  $207^{\circ}$ ), n-Oktan (0 bis  $290^{\circ}$ ), Methylalkohol (0 bis  $239^{\circ}$ ), Äthylalkohol (0 bis  $243^{\circ}$ ), Propylalkohol (0 bis  $263,5^{\circ}$ ), Essigsäure (0 bis  $230^{\circ}$ ), Methylazetat (0 bis  $233^{\circ}$ ), Methylpropionat (0 bis  $256^{\circ}$ ), Methylbutyrat (0 bis  $280^{\circ}$ ), Methyl-i-butyrat (0 bis  $237^{\circ}$ ), Äthylazetat (0 bis  $250^{\circ}$ ), Äthylpropionat (0 bis  $273^{\circ}$ ), Propylformiat (0 bis  $260^{\circ}$ ), Propylazetat (0 bis  $271^{\circ}$ ), Äthyläther (0 bis  $194^{\circ}$ ), Di-i-propyl (0 bis  $227^{\circ}$ ), Di-i-butyl (0 bis  $280^{\circ}$ ), Benzol (0 bis  $284^{\circ}$ ), Fluorbenzol (0 bis  $280^{\circ}$ ), Chlorbenzol (0 bis  $359^{\circ}$ ), Brombenzol (0 bis  $270^{\circ}$ ), Jodbenzol (0 bis  $270^{\circ}$ ), Tetrachlorkohlenstoff (0 bis  $280^{\circ}$ ) und Zinntetrachlorid (0 bis  $280^{\circ}$  C)

In jüngster Zeit untersuchte noch E Cardoso<sup>9)</sup> das  $\text{SO}_2$

### Dichte von Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen

Wir wollen nunmehr auch den Typus einer Apparatur kennen lernen, mit der man bei tiefen Temperaturen Dichtemessungen an verflüssigten Gasen vornehmen kann und die insbesondere zur Aufnahme der othobaren Kurve dienen soll. Wir wählen hierzu die von H Kamerlingh Onnes<sup>10)</sup> im Leidener Kaltlaboratorium verwendete Apparatur, von der der eigentliche Dichtemesser in Fig 131 abgebildet ist.

Der gläserne Dichtemesser besteht aus einer langen, sehr engen Kapillare  $df_2$ , einem graduerten weiteren Teil  $dc - de$ , einem ca  $1,5$  cm

<sup>1)</sup> W H Keesom, Comm Lab of Phys. Leiden, Nr 88 (1903)

<sup>2)</sup> H Kamerlingh Onnes u W H Keesom, Comm Lab of Phys. Leiden Nr 104 (1908)

<sup>3)</sup> C Dieterici, ZS f d ges Kältewirtschaft 11, 21 u 47 (1904)

<sup>4)</sup> C H Brinkman, Doktorthesis Amsterdam 1904

<sup>5)</sup> G Ter-Gazarian, J de chim phys 4, 140—169 (1906)

<sup>6)</sup> E Mathias, CR 148, 1102 (1909)

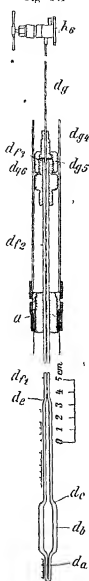
<sup>7)</sup> S Young, Proc Roy Soc Dublin 12, 374 (1910) (Zusammenfassung der Youngschen Arbeiten). Siehe zur ganzen Literatur Landolt-Bornstein-Roth, 4. Aufl, S 151—161

<sup>8)</sup> Die Youngschen Arbeiten umfassen ein Temperaturbereich von etwa  $-30^{\circ}$  bis  $+360^{\circ}$  und ein Druckbereich von 0 bis 80 Atm

<sup>9)</sup> E Cardoso, Arch sc phys et nat (4), 34, 127 (1912)

<sup>10)</sup> H Kamerlingh Onnes u E Mathias, Comm Lab of Phys. Leiden Nr 117 (1911)

Fig. 131

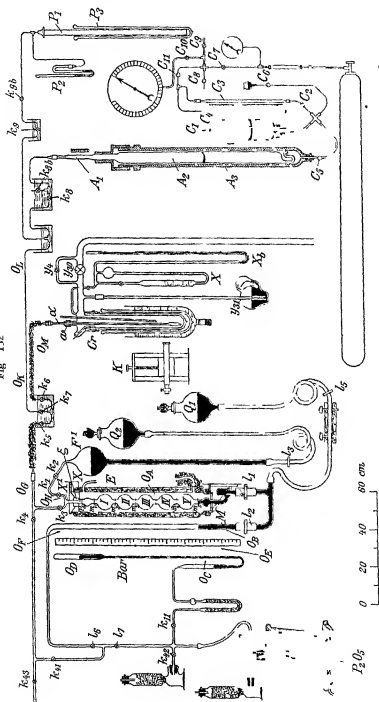


fassenden Reservoir  $db$  und einem Appendix  $da$ , der wieder sehr eng und graduirt ist. An die lange (Glaskapillare ist eine Stahlkapillare  $dg$  mit Ventil  $h_s$  angesetzt, die die Verbindung mit dem übrigen Apparat besorgt. Der Apparat soll bei Füllung bis in den Teil ( $dc - de$ ) mit flüssiger Phase zur Bestimmung der Flüssigkeitsdichte dienen, da dann die Dampfphase  $df_2$  nur korrektionsweise in Betracht kommt, und bei Füllung mit der flüssigen Phase nur innerhalb  $da$  zur Bestimmung der gesättigten Dampfdichte, da hier wieder die Flüssigkeitsphase nur korrektionsweise zu beachten ist. Stets ist aber die Koexistenz beider Phasen garantiert. — Man verfährt in der Weise, daß man zunächst den Dichteapparat bis in die obere Partie von ( $dc - de$ ) mit verflüssigtem Gas anfüllt und bei geschlossenem  $h_s$  und bei bekannter Temperatur  $\theta_1$  den Meniskus abliest, d. h. das Flüssigkeitsvolumen mittels des genau kalibrierten Apparates von bekannter thermischer Ausdehnung mißt. Man erniedrigt die Temperatur des Kaltebades und liest das Volumen der sich zusammenziehenden Flüssigkeit ab, bis bei einer tiefen Temperatur  $\theta_2$  der Flüssigkeitsstand bis nahe an  $de$  heruntergegangen ist. Sodann läßt man bei konstanter Temperatur soviel verflüssigtes Gas durch  $h_s$  abblasen, bis der Flüssigkeitsmeniskus in dem unteren Teil von  $da$  liegt. Das abgeblasene Gas wird bei gewöhnlicher Temperatur und 1 Atm Druck volumetrisch gemessen, so daß man aus den unter diesen Umständen bekannten Gasdichte seine Masse kennt. Das zu dieser Substanzmenge bei der Temperatur  $\theta_2$  gehörige Flüssigkeitsvolumen ist aus den zwei letzten Meniskusablesungen bekannt und somit auch die Flüssigkeitsdichte bei  $\theta_2$ . Aus dieser ist wieder die in  $da$  verbliebene Flüssigkeitsmenge leicht bekannt und somit auch die ganze Substanzmenge, mit der man von Anfang operierte<sup>1)</sup>. Aus dieser nunmehr bekannten Substanzmenge und den zu Anfang erwähnten Volumenablesungen in ( $dc - de$ ) hat man auch die Flüssigkeitsdichten von  $\theta_2$  bis  $\theta_1$ .

Zur Bestimmung der gesättigten Dampfdichte erhöht man nun bei geschlossenem  $h_s$  die Temperatur von  $\theta_2$  bis  $\theta_1$ , wobei der Flüssigkeits-

<sup>1)</sup> Die geringe vorhandene Dampfmenge kann man vernachlässigen oder aus der weiter unten erwähnten Dampfdichte korrektionsweise berechnen.

Fig 122



meniskus von dem unteren Ende von  $da$  in das obere Ende von  $da$  vorrückt<sup>1)</sup>, und liest jedesmal die Volumina ab. Nach Erreichung von  $\Theta_1$  läßt man das gesamte Gas abblasen und stellt seine Menge volumetrisch fest. Da man so die gesamte Substanzmenge kennt, mit der man bei der letzten Messungsreihe operierte, und aus den bereits bekannten Flüssigkeitsdichten die in dem Appendix  $da$  bei den Temperaturen  $\Theta_0$  bis  $\Theta_1$  verbliebenen Flüssigkeitsmassen berechnen kann, so weiß man durch Subtraktion die im Dampfraum vorhandenen Mengen und aus den abgelesenen Volumina des Dampfraumes auch die orthobaren Dampfdichten<sup>2)</sup>.

Die gesamte übrige, zur orthobaren Dichtemessung an Sauerstoff von H. Kamerlingh Onnes und E. Mathias verwendete Apparatur ist in Fig. 132 wiedergegeben.

Man sieht das Kaltebad  $C'$ , dessen Kühlfüssigkeiten (flüssiges Äthylon, Methan, Sauerstoff) unter variablem Druck sieden können, mit dem Kathetometer  $K$  und mit dem Dichtemesser  $\sigma$ <sup>3)</sup>, in den Sauerstoff aus dem Reservoir  $P_1$  durch  $l_9, l_7, l_6$  abgefüllt werden kann. Ist der Druck in  $P_1$  größer als der Dampfdruck in  $\sigma$ , so kondensiert sich der Sauerstoff in  $\sigma$ . Reicht der Druck in  $P_1$  nicht aus, so läßt man Gas aus  $P_1$  über  $l_9, l_8$  in das Reservoir  $A_1, A_2$  entleeren und drückt mittels komprimierter Luft und Quecksilber in der uns schon aus Fig. 79 bekannten Weise mittels  $C_1$  bis  $C_{11}$  den Sauerstoff nach  $\sigma$ . An  $l_5$  ist das genau kalibrierte Volumenometer  $E$  angeschlossen, das aus einer Reihe Kugeln in einem Wasserbad bekannter Temperatur, einem Manometer  $M$  und dem Quecksilberreservoir  $Q_1$  besteht. Den Gasdruck in  $E$  erhält man aus dem Barometer  $Bar$  und der Quecksilberniveaudifferenz in  $M$  und  $E$ . Die große Kugel  $F_1$  mit ihrem Reservoir  $Q_2$  dient dazu, die nach dem Abblasen des Gases aus dem Dichtemesser noch in diesem und den Verbindungsstücken bei 1 Atm. Druck verbleibende Gasmenge möglichst genau zu messen. Nachdem die Hauptmenge des Gases in  $E$  gemessen und durch  $l_1, l_4$  aus dem Volumenometer hinausgelassen ist, wird letzteres sowie  $F'$  evakuiert und nun in diese beiden Reservoirs das restliche Gas aus  $\sigma$  und den Verbindungsstücken eingesaugt. Dann wird  $l_1$  geschlossen, das Gas aus  $F''$  durch Heben von  $Q_2$  nach  $E$  hinübergedrückt und so das restliche Gas bei genau bekannter Temperatur in  $E$  gemessen. In den schädlichen Räumen verbleibt dann nur Gas von sehr kleinem Druck, dessen Temperatur zu Korrektionszwecken nicht genau bekannt zu sein braucht<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe die Anmerkung auf S. 482.

<sup>2)</sup> Diese kann man nun, wie erwähnt, zu Korrektionszwecken verwenden.

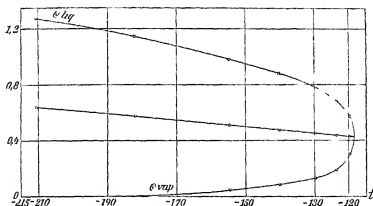
<sup>3)</sup> Die elektrischen Widerstandsthermometer sind in Fig. 132 nicht gezeichnet.

<sup>4)</sup> Betreffs des Volumenometers siehe noch H. Kamerlingh Onnes u. H. H. F. J. H. Nijman, Comm. Lab. of Phys. Leiden Nr. 84 (1908).

In Fig 133 ist die orthobare Kurve für Sauerstoff nach den Messungen von H Kamerlingh Onnes und E Mathias wiedergegeben

Man sieht auch hier, wie genau das Gesetz vom geradlinigen Durchmesser gilt. In ganz analoger Weise ist das Argon von C A Crommelin<sup>1)</sup> und von E Mathias, H Kamerlingh Onnes und C A Crommelin<sup>2)</sup> [zwischen  $-120$  und  $-18,1^{\circ}\text{C}$ ], das Helium

Fig 133



von H Kamerlingh Onnes<sup>3)</sup> und das Xenon von Patterson, Cripps und Whytlaw-Gray<sup>4)</sup> gemessen worden

Die Zahl der Arbeiten, die sich mit Dichtemessungen verflüssigter Gase ohne gleichzeitige Feststellung der gesättigten Dampfdichten beschäftigen, ist eine beträchtliche. Wir erwähnen außer den Arbeiten der in Abschnitt „Verflüssigung der Gase“ genannten Autoren die auf einem größeren Temperaturbereich sich erstreckenden Arbeiten von R Knietsch<sup>5)</sup> ( $\text{Cl}_2$ ), von Lange<sup>6)</sup> ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ), von Baly und Donnan<sup>7)</sup> ( $\text{A}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ), von J Dewar<sup>8)</sup> ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), von McIn-

<sup>1)</sup> C A Crommelin, Comm Lab of Phys Leiden, Nr 118 (1910)

<sup>2)</sup> E Mathias, H Kamerlingh Onnes u C A Crommelin, Comm Lab of Phys Leiden, Nr 131 (1912)

<sup>3)</sup> H Kamerlingh Onnes, Comm Lab of Phys Leiden, Nr 119 (1911)

<sup>4)</sup> Patterson, Cripps u Whytlaw Gray, Proc Roy Soc (A), 86, 579 (1912)

<sup>5)</sup> R Knietsch, Lieb Ann 259, 100 (1890)

<sup>6)</sup> Lange, Zs f angew Chem 1899, 275, 1900 683, ZS f Kälteindus 5, 30 (1898)

<sup>7)</sup> F C C Baly u F G Donnan, J Chem Soc 81, 911 (1902)

<sup>8)</sup> J Dewar, Proc Roy Soc (A), 73, 251 (1904)

Tabelle 53

Dichte in grammischer Flüssigkeitsform (66 mm pro Kubikzentimeter)

Substanz	Temperatur	Dichte	Elemente	Literaturstelle
Aluminium	720 (Schmelztp)	2,426	$\rho_T = 1,4233 \rightarrow 0,000467(T - 54)$ 10,57 102, 7,975 1,536 1,568 6,85 1,108 0,122 7,706 6,8298 2,15 8,217 0,9287 1,745 13,6902 $\rho_T = 1,248874 - 0,00481(T - 68)$ 1,8114 9,51 0,0754 10,099 3,52 6,48 6,982-6,162	Topley, Ann d Phys 13, 53, 43 (1804)
Antimon	630 (Schmelztp)	6,410		Falk u. Dornan, J Chem Soc 51, 914 (1902)
Argon	—	—		Roberts u. Whittigson, J of the Iron and Steel Inst 1881
Blei	—	—		Andrews u. Coulton, J Amer Chem Soc 29, 1588 (1907)
Brom	25	3,102		Topley, J C
Cadmium	321 (Schmelztp)	7,975		Eckardt u. Trautner, ZS f. phys. Chem 23, 179 (1900)
Cäsium	27	1,536		Johnson u. Mc Intosh, J Amer Chem Soc 31, 11, 8 (1909)
Chlor	—	1,568		Roberts u. Whittigson, J C
Eisen	— 337 (Siedep)	6,85		Dronow u. W. Bruns, J Chem Soc 77, 1228 (1900)
Fluor	— 187 (Siedep)	1,108		H. Kneelingh Oakes, Comm Lib of Phys. London N° 119 (1911)
Helium	— 269 (Siedep)	0,122		Dronow u. Kim-yi, J C
Iod	+ 184,35 (Siedep)	4,706		Vincent u. Omodei, Atti R. Accad. Torino 23 (1887)
Kalium	62,1 (Schmelztp)	6,8298		W. Ramsay u. M. W. Travers, ZS f. phys. Chem 38, 1588 (1901)
Krypton	— 146	2,15		Roberts u. Whittigson, J C
Kupfer	—	8,217		Vincent u. Omodei, J C
Natrium	97,6 (Schmelztp)	0,9287		Heb. Physik. ZS 6, 186 (1907)
Phosphor (weiß)	44,5 (Schmelztp)	1,745		Vincent u. Omodei, J C
Quecksilber	— 38,5 (Schmelztp)	13,6902		Buly u. Dornan, J C
Sauerstoff	113	1,8114		Vincent u. Omodei, J C
Schwefel	—	9,51		Roberts u. Whittigson, J C
Silber	—	0,0754		Baly u. Dornan, J C
Stickstoff	— 278,29	10,099		J. Dewar, Proc Roy Soc A 73, 971 (1904)
Wasserstoff	—	3,52		Roberts u. Whittigson, J C
Wismut	— 102	6,48		W. Ramsay u. M. W. Travers, J C
Xenon	—	6,48		Roberts u. Whittigson, J C
Zink	—	6,982-6,162		L. Div. n. Soman, Sil. J (4) 29, 83 (1911)
Zinn	230-1600	—		—

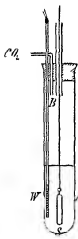
[illegible]

tosh, Steele und Archibald<sup>1)</sup> (HCl, HBr, HJ, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub>) und von F E E Geimann<sup>2)</sup>

### „Dichte von Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen

Zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen, z B von geschmolzenen Salzen oder geschmolzenen Metallen, kommt in erster Linie die Auftriebsmethode in Betracht. Die Versuchsanordnung, wie sie von G Tammann und E Brunner<sup>3)</sup>, von R Lorenz<sup>4)</sup>, von A H W Aten<sup>5)</sup> u a angewendet wurde, ist in Fig 134 skizziert.

Fig 134



In einem oben mit Korken verschlossenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, das in einem elektrischen Ofen erhitzt wird, befindet sich die Schmelze notigfalls unter einem indifferenten Gase. Die Temperatur der Schmelze wird z B mit Hilfe eines Widerstandsthermometers *W* gemessen. In die Schmelze taucht der z B aus Quarz bestehende Senkkörper *S*, der an dem einen Arm einer Wage mit durchbohrtem Boden vermittels eines Metalldrahtes, bzw in der Schmelze mittels eines Quarzdrahtes aufgehängt ist. Man wiegt den Senkkörper in Luft  $G_L$ , in Wasser  $G_w$  und in der Schmelze  $G_s$ . Da nach dem Archimedischen Prinzip der Auftrieb des Senkkörpers gleich dem Gewicht der von ihm verdrängten Flüssigkeitsmasse ist,

so gilt für die Dichte  $\delta$  der Schmelze

$$\delta = \frac{L_s - L_L}{L_s - L_w}$$

$L_L$  muß wegen des Luftauftriebes,  $L_w$  wegen der Temperatur des Wassers korrigiert werden. Bei sehr hohen Temperaturen wachsen die experimentellen Schwierigkeiten der Dichtebestimmung naturgemäß und es dürften wohl kaum sehr genaue Messungen von Flüssigkeitsdichten vorliegen<sup>6)</sup>.

In Tab 53 sind die Dichten der bekanntesten anorganischen Flüssigkeiten bei 1 Atm Druck und den angegebenen Temperaturen

<sup>1)</sup> M Infosh, Steele u Archibald *ZS f phys Chem* 55, 129 (1906)

<sup>2)</sup> F E E Geimann *Physik ZS* 14, 517 (1913)

<sup>3)</sup> G Tammann u E Brunner, *ZS f anorgan Chem* 38, 350 (1910)

<sup>4)</sup> R Lorenz, *Physik ZS* 61, 468 (1908)

<sup>5)</sup> A H W Aten *ZS f phys Chem* 73, 788 (1910)

<sup>6)</sup> Betreffs flüssiger Metalle siehe z B M Toepler, *Ann d Phys* (3), 53, 443 (1894). Vgl auch den Literaturnachweis im Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd 1, 1, S 176.



verzeichnet, um einen Ueberblick über die Größenordnung der Zahlenweite zu geben. Wegen der organischen Flüssigkeiten und weiterer Daten sehe man die Tabellen von Landolt-Bornstein-Roth ein<sup>1)</sup>

## 2. Die Kompressibilität der Flüssigkeiten.

Für die Erkenntnis der Eigenschaften der Materie ist es von der größten Wichtigkeit, ihr Verhalten durch ein möglichst großes Druck- und Temperaturbereich zu verfolgen, und zwar gilt dies für alle die Aggregatzustände. Würden wir nun nach den im vorhergehenden Abschnitt geschilderten Methoden die Dichten von Flüssigkeiten durch ein sehr großes Druck- und Temperaturintervall direkt messend verfolgen können, so wüßten wir zu jedem  $p$  und  $T$  das zugehörige Volumen  $v$  einer beliebigen Flüssigkeitsmenge und wären über die verschiedenen Zustände der Flüssigkeiten, namentlich über die drei charakteristischen, uns bereits gelaufenen<sup>2)</sup> Koeffizienten der Kompressibilität, der thermischen Volumänderung bei konstantem Druck und der thermischen Spannungsänderung bei konstantem Volumen orientiert. Da jedoch die direkten Dichtebestimmungen in großen Temperatur- und Druckbereichen nach den früher geschilderten Methoden schwer durchführbar sind, bedient man sich in bequemerer Weise der Methoden zur Bestimmung des Kompressibilitäts- und Ausdehnungskoeffizienten, aus denen der Spannungskoeffizient dann rein rechnerisch zu ermitteln ist (siehe S. 424).

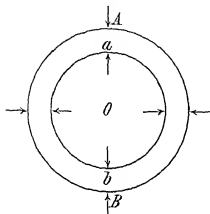
Wie bei Gasen unterscheidet man auch bei Flüssigkeiten zwischen einem isothermen und einem adiabatischen Kompressibilitätskoeffizienten. Für uns ist der isotherme, dem wir jetzt unser Augenmerk zuwenden wollen, von vorwiegendem Interesse<sup>3)</sup>. Will man die isotherme Kompressibilität einer Flüssigkeit in einem Piezometer bestimmen, so hat man stets mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß das Piezometer aus festem Material nicht absolut inkompressibel ist, sondern die Größenordnung seiner Kompressibilität sich beträchtlich der der Flüssigkeit annähert. Während bei den stark kompressiblen Gasen die Korrektur wegen Inkonstanz des Gefäßvolumens eine ganzlich untergeordnete Rolle spielt, gewinnt sie bei Flüssigkeiten eine erhöhte Bedeutung. Bezüglich der Kompressibilität der die Flüssigkeit einschließenden Piezometer, die

<sup>1)</sup> Wie man an Tab. 59 sehen kann, ist die Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsdichte meist durch eine lineare empirische Gleichung ausdrückbar.

<sup>2)</sup> Betreffs des adiabatischen Kompressibilitätskoeffizienten von Flüssigkeiten siehe z. B. A. Weitherrn, Ann. Chem. phys. (3), 23, 434 (1848), W. Schmidt, Wien. Ber. (2a), 114, 945–991 (1905) und die weiter unten erwähnte Arbeit von C. A. Parsons u. S. S. Cook, Proc. Roy. Soc. (A), 85, 332 (1911).

meist aus Glas oder Stahl bestehen, können wir, falls das Gefäßmaterial nur genügend homogen ist, einen wichtigen Satz aussprechen. Wird das Piezometergefäß von außen und von innen, d. h. vom Hohlraum aus, dem gleichen Druck ausgesetzt, so behält es seine Gestalt bei und

Fig. 135



vermindert nur sein Hohlvolumen in derselben Weise, als ob dieses von dem Gefäßmaterial homogen und vollkommen ausgefüllt wäre. Man erkennt dies leicht aus Fig. 135.

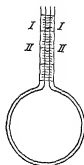
Wird die homogene, voll ausgefüllte feste Kugel  $AB$  von außen gleichmäßig zusammengedrückt (Druck pro Quadratzentimeter sei  $p$ ) und betrachtet man die zwischen den Kugelflächen  $ab$  und  $AB$  gelegene Kugelschale, so sieht man ohne weiteres, daß auf diese Schale von außen (d. h. auf den Quadratzentimeter der Fläche  $AB$ ) der vor-

her erwähnte Druck  $p$  und ebenso auf den Quadratzentimeter der Innenfläche  $ab$  derselbe Druck von der inneren Kugel  $ab$  ausgeübt wird. Denkt man sich die innere Kugel  $ab$  nicht mehr mit fester Masse ausgefüllt, sondern leer und übt man von innen aus den Druck  $p$  pro Quadratzentimeter auf die Kugelschale aus, so ändern sich die Verhältnisse für diese Kugelschale offenbar gar nicht. Somit ist klar, daß der Hohlraum genau so komprimiert wird, als ob er von der Gefäßmasse vollkommen und gleichmäßig ausgefüllt wäre.

Von diesem Gesichtspunkt aus ist die an den Piezometerbeobachtungen anzubringende Korrektur wegen mangelnder Inkompressibilität der Gefäße leicht zu ermitteln.

Wir denken uns ein Kugelgefäß, z. B. aus homogenem Glas (Fig. 136), mit angesetzter graduierter Kapillare als Piezometer verwendet. Das Volumen der Kugel und der Kapillare sei bei 1 Atm. Druck und der Versuchstemperatur durch Auswägen mit Wasser oder Quecksilber, deren Dichten wir bei 1 Atm. Druck und den in Betracht kommenden Temperaturen ebenso wie im vorigen Abschnitt als bekannt voraussetzen, genau in Kubikzentimetern bekannt. Das Gefäß sei bei 1 Atm. Druck ( $p_1$ ) und der Versuchstemperatur nun mit der Flüssigkeit, deren Kompressibilität bestimmt

Fig. 136



werden soll, z. B. Quecksilber, bis II gefüllt und es werde nun das Gefäß und die Flüssigkeit gleichmäßig von außen und innen komprimiert, d. h. es laste derselbe Druck auf der Außenfläche des Piezometers als auf der Oberfläche der Flüssigkeit in der Kapillare, wobei die Flüssigkeit nach den hydrostatischen Gesetzen den Druck gleichmäßig auf die Innenfläche des Gefäßes verteilt. Der Stand der Flüssigkeit in der Kapillare sei bei Ausübung des Versuchsdruckes  $p_2$  gleich III. Wir nennen das ursprüngliche (bei  $p_1$  beobachtete) Flüssigkeitsvolumen, das wir unmittelbar richtig durch Ablesung in Kubikzentimetern erhalten,  $v_1$ , und das Flüssigkeitsvolumen bei  $p_2$ , das sich durch unmittelbare Ablesung in Kubikzentimetern, jedoch unrichtig, ergibt,  $v_2$ . Die Unrichtigkeit der zweiten Volumablesung kommt daher, daß bei Erhöhung des Druckes von  $p_1$  auf  $p_2$  jeder ursprüngliche Kubikzentimeter des Gefäßhohlraumes nur mehr  $1 - \beta_p (p_2 - p_1)$  Kubikzentimeter bedeutet, wenn  $\beta_p$  der mittlere kubische Kompressibilitätskoeffizient des Gefäßmaterials zwischen  $p_1$  und  $p_2$  ist<sup>1)</sup>. Man erhält dabei statt des richtigen Volumens  $v_2'$  der Flüssigkeit beim Druck  $p_2$ , das sich in einem völlig inkompressiblen Piezometer zeigen würde, die Ablesung

$$v_2 = \frac{v_2'}{1 - \beta_p [p_2 - p_1]} = \frac{v_1 (1 - \beta_{fl} [p_2 - p_1])}{1 - \beta_p [p_2 - p_1]},$$

wo  $\beta_{fl}$  wieder der mittlere Kompressibilitätskoeffizient der Flüssigkeit zwischen  $p_1$  und  $p_2$  ist. Da die Größen  $\beta_{fl}$  und  $\beta_p$  sehr klein sind, kann man nach der Näherungsrechnung setzen

$$v_2 = v_1 (1 - \beta_{fl} [p_2 - p_1] + \beta_p [p_2 - p_1])$$

Würde man mit der unrichtigen Volumzahl  $v_2$ , die man durch direkte Ablesung gewonnen hat, den Kompressibilitätskoeffizienten ausrechnen, der natürlich dann nur ein scheinbarer ist und mit  $\beta_{fl}'$  bezeichnet sei, so erhielte man

$$\begin{aligned} \beta_{fl}' &= \frac{1}{v_1} \frac{v_1 - v_2}{p_2 - p_1} = \frac{1}{r_1} \frac{v_1 - v_1 (1 - \beta_{fl} [p_2 - p_1] + \beta_p [p_2 - p_1])}{p_2 - p_1} = \\ &= \beta_{fl} - \beta_p \end{aligned} \quad (241)$$

Der direkt aus den beiden Volumablesungen  $v_1$  und  $v_2$  und den zwei Druckablesungen  $p_1$  und  $p_2$  ausgewertete scheinbare Kompressibilitätskoeffizient  $\beta_{fl}'$  der Flüssigkeit ist also gleich der Differenz aus dem wahren Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeit  $\beta_{fl}$  und demjenigen

<sup>1)</sup> Wir erinnern an die Definition des Kompressibilitätskoeffizienten

$$\beta = - \frac{1}{v} \left( \frac{dv}{dp} \right),$$

des Gefäßmaterials  $\beta_v$ .<sup>1)</sup> Der wahre Kompressibilitätskoeffizient  $\beta_{rv}$  der Flüssigkeit ergibt sich daher als Summe des direkt beobachteten scheinbaren und des wahren Kompressibilitätskoeffizienten des Gefäßmaterials.<sup>2)</sup> Wie wir sehen, ist also noch die Kenntnis dieser letzten Größe zu größeren oder kleineren Korrekturen bei Berechnung von  $\beta_{rv}$  nötig.

Die Methode zur Bestimmung der isothermen kubischen Kompressibilität von festen Körpern (Gefäßmaterialien) werden wir später kennen lernen, jedoch wollen wir bereits jetzt erwähnen, daß die einfachste Bestimmungsmethode die über den linearen Kompressibilitätskoeffizienten ist. Man nimmt lange homogene Stäbe aus dem Gefäßmaterial (z. B. Glas oder Stahl) und bestimmt die relative Längenänderung  $\frac{dl}{l}$  bei gleichmäßiger allseitiger Kompression des Stabes pro

1 Atm. Druckerhöhung. Für ein homogenes Material erhält man durch Multiplikation mit 3 den kubischen Kompressibilitätskoeffizienten  $\beta_v$ . Hat man für eine Standardflüssigkeit, wie insbesondere Quecksilber, in einem Gefäß von bekanntem  $\beta_v$  die Kompressibilität  $\beta_{rv}$  festgestellt, so kann man unter Voraussetzung dieses  $\beta_{rv}$ -Wertes für ein Piezometer beliebigen Materials nach Gl. (241) die Größe  $\beta_v$  durch Messung der scheinbaren Kompressibilität der Eichflüssigkeit ermitteln und dann alle möglichen Flüssigkeiten in diesem geeichten Piezometer messen.

### Die Methoden zur Bestimmung der Kompressibilität der Flüssigkeiten<sup>3)</sup>

Von älteren Arbeiten über Kompressibilität der Flüssigkeiten wollen wir nur erwähnen die von H. Chr. Ørsted<sup>4)</sup>, von Colladon und Sturm<sup>5)</sup>, von H. V. Regnault<sup>6)</sup>, G. de Metz<sup>7)</sup>, J. Boguski<sup>8)</sup> und

<sup>1)</sup> Wenn die Größen  $\beta_{rv}[p_2 - p_1]$  bzw.  $\beta_v[p_2 - p_1]$  nicht mehr klein gegen 1 sind, darf man mit obiger Näherung nicht rechnen. — Der Übergang obiger Betrachtungen von endlichen Volumen und Druckänderungen zu Differentialen ist ohne weiteres klein.

<sup>2)</sup> Dies leuchtet sich unmittelbar ein, wenn man bedenkt, daß infolge der Kompressibilität des Piezometers die der Flüssigkeit stets bei der direkten Ablesung verkleinert erscheint.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu F. Luerbach, Hydrostatik in Winkelmanns Handbuch d. Physik, 2. Aufl., Bd. I, 2, S. 921—975 und O. D. Chwolson, Lehrbuch d. Physik, Bd. I, S. 147—161.

<sup>4)</sup> H. Chr. Ørsted, Ann. d. Phys. (2), 9, 603 (1827).

<sup>5)</sup> Colladon u. Sturm, Ann. chim. phys. (2), 36, 113 (1827), Ann. d. Phys. (2), 12, 93 (1828).

<sup>6)</sup> H. V. Regnault, Mem. Acad. Sc. 21, 429 (1847).

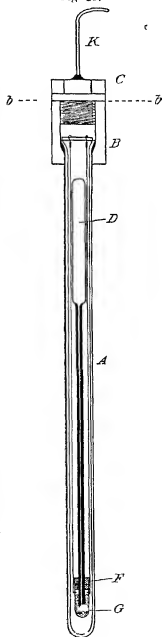
<sup>7)</sup> G. de Metz, Ann. d. Phys. (3), 41, 663 (1890), 47, 796 (1892).

<sup>8)</sup> J. Boguski, ZS. f. phys. Chem. 2, 120 (1888).

von W C Röntgen und F. Schneider<sup>1)</sup> In neuerer Zeit ist der Apparat nach Oersted und Röntgen von W A Suchodski<sup>2)</sup> zur Messung von Kompressibilitäten verschiedener organischer Flüssigkeiten bis zu 19 Atm Druck verwendet worden. Die einfache Apparatur ist in Fig 137 wiedergegeben.

Das gläserne Piezometer *D* (85 mm lang, 11 mm äußerer Durchmesser) von genau bekanntem Volumen und genau bekannter Kompressibilität mündet in ein kapilläres, graduiertes Rohr (220 mm lang, 0,66 mm innerer Durchmesser, 5 mm äußerer Durchmesser). Das Piezometer befindet sich in einem starkwandigen (2,5 mm Wandstärke) Glasrohr *A*, das oben von einem hohlen eisernen Zylinder *B* umschlossen ist. Die Dichtung zwischen *A* und *B* wird durch einen Bleining und Marneleim bewirkt. Von dem oberen Rande des Gefäßes *A* hängen Eisendrahte herab, die ein kleines mit Quecksilber gefülltes Glasrohr *G* tragen, in dem mittels Kautschukstopfen *F* das Piezometer festgehalten wird. Seine Kapillare taucht in das Quecksilber von *G*. Auf den Zylinder *B* kommt ein Verschlussstück *C* mit Kupferkapillare *K*, die zu einer druckgebenden CO<sub>2</sub>-Bombe führt. Die Kommunikation zwischen dem Innenraum von *D* und dem von *A* erfolgt durch die Löcher für die Aufhangedrähte von *G*. Bei 1 Atm Druck steht zunächst das Quecksilber etwa in der Mitte der Kapillare, während der obere Teil des Piezometers ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist. Gibt man Druck mit CO<sub>2</sub> (Ablesung des Druckes am Manometer), so kann man die Verschiebung des Quecksilbermiskus leicht

Fig 137



<sup>1)</sup> W C Röntgen u F. Schneider, Ann d Phys (3), 29, 195 (1886), 31, 1000 (1887), 33, 644 (1888), 34, 531 (1888), siehe auch W C Röntgen, ib 45, 560 (1892)

<sup>2)</sup> W A Suchodski, ZS f phys Chem 74, 257—276 (1910)

beobachten Selbstverständlich muß für genaue Temperaturkonstanz während des Versuches gesorgt sein. Nach den vorausgehenden Erörterungen ist die Berechnung der Flüssigkeitskompressibilität aus den Daten dieses Apparates leicht verständlich.

Sehr genaue Werte von Flüssigkeitskompressibilitäten innerhalb eines großen Druckbereiches und mit beträchtlichen Temperaturvariationen hat E. H. Amagat<sup>1)</sup> ermittelt. Vor allem wurde von ihm Quecksilber als Eichflüssigkeit genau untersucht. Die Apparatur Amagats ist uns von seinen Arbeiten über Kompressibilität der Gase bereits bekannt. Für die Untersuchung des Quecksilbers im speziellen wurde ein aufrechtstehendes, gläsernes Piezometer verwendet, das aus einem unteren zylindrischen Reservoir mit oben anschließender Kapillare bestand. Die Kapillare war oben offen. Der Stahlzylinder, in dem das Piezometer sich befand, hatte ein oberes, mit starkwandiger Glasrohre versehenes Verschlüßstück, in das die Kapillare hineinglitt. Durch die Glasrohre

Fig. 138



war der Quecksilbermeniskus direkt ablesbar. Während das mit Quecksilber gefüllte Piezometer und ein Teil der Kapillare von der den Druck vermittelnden Flüssigkeit außen umgeben waren, umspulte den oberen Teil der Kapillare eine über der Druckflüssigkeit befindliche Luftmenge, welche die direkte Berührung von Druckflüssigkeit und Quecksilber verhinderte. Amagat bestimmte zunächst die Kompressibilität des Piezometerglases sowohl durch Messung seines linearen Kompressibilitätskoeffizienten als auch durch Messung gewisser elastischer Konstanten des Glases, die nach der Elastizitätstheorie eine Berechnung der kubischen Kompressibilität ermöglichen. Sodann stellte er die Kompressibilität des Quecksilbers zwischen 1 und 50 Atm bei Zimmertemperatur, die er jedoch nicht genau angibt, fest. Er fand mit sieben verschiedenen Piezometern einen mittleren Wert  $\beta_{Hg} = 0,000003918$ , wobei die am weitesten verschiedenen Piezometerangaben um ca. 2% voneinander abweichen. Erhöht man also den Druck, der auf dem Quecksilber lastet, um 1 Atm, so vermindert sich jeder Kubikzentimeter um  $3,918 \cdot 10^{-6}$  cm. Rechnet man in Kilogramm/Quadratcentimeter, so ist

$$\beta_{Hg} = 3,80 \cdot 10^{-6}$$

Es ist jedoch immerhin hervorzuheben, daß die Korrektur an dem beobachteten scheinbaren Kompressibilitätskoeffizienten des Quecksilbers wegen der Zusammendrückbarkeit des Glases ca. 60% des direkt beobachteten Wertes beträgt. Es kommt dies daher, daß das Queck-

<sup>1)</sup> E. H. Amagat, Ann. chim. phys. (3), 11, 520 (1877), (6) 22, 137 (1891); 29, 68, 505 (1893), J. de phys. (2), 8, 199 (1889), (3) 2 449 (1893).

silber von allen beobachteten Flüssigkeiten die kleinste Kompressibilität besitzt

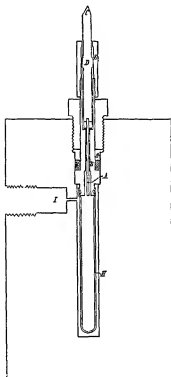
Zur Bestimmung der Kompressibilität von anderen Flüssigkeiten benutzte Amagat das in Fig 138 gezeichnete Piezometer, das sich von dem für Gase (Fig 75) nur dadurch unterscheidet, daß es umgekehrt ist und eine etwas längere, mit eingeschmolzenen Platindrähten versehene Kapillare trägt

Die Form des Piezometers erklärt sich durch die geringe Kompressibilität der Flüssigkeiten. Im übrigen war die Apparatur Amagats dieselbe, wie auf S 373 ff. geschildert

In neuester Zeit ist die Kompressibilität des Quecksilbers durch ein außerordentlich großes Druckbereich (bis zu 12000 kg/qcm) von P. W. Bridgman<sup>1)</sup> untersucht worden. Wir wollen zunächst die von Bridgman verwendeten Druckmesser betrachten. In Fig 139 ist ein Manometer dargestellt, das bis zu Drücken von 6800 kg/qcm verwendet wurde

Das Manometer stellt eine Fortentwicklung des Amagatschen Manometers, mit dem der französische Forscher Drücke bis zu 3000 kg/qcm gemessen hatte, und eine Kombination mit der Stückliathschen Druckwage<sup>2)</sup> dar. Es wird ein frei beweglicher Kolben von nur sehr kleinem Querschnitt zwecks Erleichterung der Abdichtung und Verminderung der zu messenden Kraft verwendet und durch gleichzeitigen Innen- und Außendruck auf den Kolben und den Zylinder, in dem sich derselbe bewegt, eine Vergrößerung des Spiehraumes zwischen beiden durch den wachsenden Druck verhindert. In Fig 139 ist ein großer Stahlblock mit zylindrischer Ausbohrung gezeichnet, welche durch *J* mit der übrigen Druckapparatur in Verbindung steht. *A* ist der frei bewegliche kleine Stahlkolben von nur 1,59 mm Durchmesser, der in dem Zylinder *B* mit nur außerordentlich geringem Spiehraum sich bewegen kann. Der obere

Fig 139



<sup>1)</sup> P. W. Bridgman, Proc. of the American Academy of Arts and Sciences (Boston) 44, 201—217, 221—251, 255—279 (1908), ib. 47, 321—343, 347—438 (1911)

<sup>2)</sup> Stückliath, ZS f. Instlik 14, 307 (1894), siehe auch weiter unten

Teil des Zylinders *B* hat eine erweiterte Bohrung, in der sich ein mit dem Kolben *A* zwangsläufig verbundener größerer Stahlstab *D* bewegt. Er besitzt eine Verdickung bei *D* und eine gehärtete Stahlspitze bei *C*, auf welche ein Steigbügel gehängt wird, der wiederum erst unterhalb des großen Stahlblocks befindliche Wagschale zur Auflage der dem Druck das Gleichgewicht haltenden Gewichte trägt. Auf den Zylinder *B* ist die Geradföhrung *E* für den Stab *D* aufgeschraubt, die Verdickung bei *D* verhindert eine zu starke Auf- oder Abwärtsbewegung des Kolbens *A*. Der Stab *D* wird zur Erhöhung der Empfindlichkeit wie beim Amagatschen Manometer in ihm und bei gehende Rotation um einen kleinen Winkel mit einer nicht gezeichneten Vorrichtung versetzt. Wie man aus Fig. 139 sieht, wird der Zylinder *B* durch eine starke Schraube, einen Stahling und eine Gummipackung *F* in dem Stahlblock festgehalten. Wird Druck von innen gegeben, so wird der Zylinder *B* von außen durch die Packung *F* zusammengedrückt.<sup>1)</sup> *H* ist ein an dem unteren Ende von *B* angebrachter Gummisack, der mit einer sehr zähen Mischung von Melasse und Glycerin gefüllt ist. Diese Mischung besorgt die völlige Abdichtung des kleinen beweglichen Kolbens *A* gegen den Zylinder *B*. Außerhalb des Gummisackes *H* befindet sich eine dünne Mischung von Glycerin und Wasser, welche den Druck auf *H* und auf den Kolben überträgt. Übt man Druck auf den kleinen Kolben *A* bekannten Querschnitts von innen aus, so kann man durch Auflage von Gewichten die Bewegung des Kolbens verhindern und hat so direkt im absoluten Maße den Druck in Kilogramm pro Quadratcentimeter. Da der Querschnitt des Kolbens *A* nur ein sehr kleiner ist, bestimmt man ihn am besten indirekt, indem man an den Apparat einen zweiten mit genau ausgemessenen großen Kolben anschließt und bei Ausübung eines und desselben, aber höchstens 1000 kg/qcm betragenden Druckes auf beide Kolben die beiderseitigen Gewichte bestimmt. Aus den angegebenen Daten kann man den Querschnitt des kleinen Kolbens berechnen. Bei Messung höherer Drucke muß der Apparat mit größeren Kolben zwecks Abdichtung entfeint werden. Durch Vergleich zweier der geschilderten Manometer findet Bridgman eine Genauigkeit von  $\frac{1}{10}\%$  bei Messung der hohen Drucke und eine Empfindlichkeit von 2 kg/qcm bei einem Druck von 7000 kg/qcm.

Wie bereits erwähnt, hatten die Manometer mit vier beweglichem Kolben, die Bridgman bis zu 12000 kg/qcm verwendete, nur eine etwas veränderte Abdichtungsart. Zur Messung von Drucken bis zu

<sup>1)</sup> Im Drucke bis zu 12000 kg/qcm verwendet Bridgman eine Stahlpackung und eine etwas veränderte Form des Abdichtungsteiles (siehe Fig. 1, S. 322 in Proc. Amer. Acad. 47 1911), sowie statt der Gewichte die Deformation von Stahlfedern.



20 000 kg/qcm verwendete Bridgman nach dem Vorbild von Lisell<sup>1)</sup> und De Forest Palmer<sup>2)</sup> die Veränderung des elektrischen Leitungsstandes von Quecksilber und insbesondere von Manganndiaht durch den Druck. Eine Rolle Manganndiaht befindet sich in einem mit Petroleum gefüllten Stahlzylinder, der mit der übrigen Druckapparatur in Verbindung steht. Die Zuführungs- und Ableitungsdrahte für die Manganndiaht sind druckdicht durch den Stahlzylinder geführt. Man stellt durch sehr genaue Messungen in der Wheatstoneschen Brücke die Widerstandsveränderungen fest, die pro 1 Atm Druckerhöhung nur  $2 \cdot 10^{-4}\%$  betragen. Dieser Druckkoeffizient ist bis zu Drucken von 10 000 Atm konstant, wie durch Vergleich mit den früher geschilderten Manometern festgestellt wurde. Da der Druckkoeffizient, wie man sieht, nur ein sehr kleiner ist, so ist die Methode nur bei sehr hohen Drucken brauchbar, aber auch für diese sehr erwünscht, da auch die Manometer mit kleinen frei beweglichen Kolben sich bei Drucken von mehr als 12 000 kg/qcm nicht mehr abdichten lassen. Die Druckmessung bis zu 20 000 kg/qcm ist naturgemäß, weil aus dem elektrischen Verhalten bei niedrigeren Drucken extrapoliert, keine ganz sichere<sup>3)</sup>, aber wohl die einzige bisher bei so enormen Drucken angewendete. Da verschiedene Manganndiahte in ihrer Beschaffenheit voneinander abweichen, so muß man die Manganmanometer stets durch absolute Manometer eichen. Es würde aber auch möglich sein, diese Manometer durch Herstellung von bestimmten bekannten Druckweiten, wie sie Umwandlungspunkten von festen Modifikationen mancher Stoffe (z. B. Umwandlung verschiedener Eisarten, s. w. u.) entsprechen, zu eichen. Den Umwandlungspunkt würde man durch starke Volumänderungen bei konstant bleibendem Druck erkennen. Diese Eichmethode für Manometer würde der Eichung von Thermometern durch bekannte Schmelz- oder Siedepunkte völlig analog sein.

Zur Bestimmung der absoluten Kompressibilität des Quecksilbers bediente sich Bridgman zweier verschiedener, sehr interessanter Methoden. Das Piezometer für die erste Methode ist in Fig. 140 abgebildet.

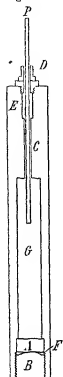
Man sieht in Fig. 140 einen Zylinder *C* aus Bessemerstahl (Durchmesser 1,27 cm, 8,89 cm lang), der an seinem unteren Ende durch ein

<sup>1)</sup> Lisell, Ueber den Druckeinfluß auf das elektrische Leitvermögen von Metallen und eine neue Methode zur Messung hoher Drücke, Diss. Upsala, C. J. Lundström (1903).

<sup>2)</sup> De Forest Palmer, Amer. Chem. J. 4, 1–9 (1897), 6, 471 (1898). Vgl. auch Brion, J. d. russ. phys.-chem. Ges. 42, 223 (1910).

<sup>3)</sup> Die Genauigkeit der Widerstandsmanometer soll nach Bridgman auch etwa  $\frac{1}{10}\%$  sein.

Fig 110

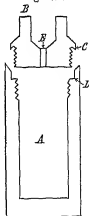


Stahlstück *A* geschlossen ist. Das Stück *A* wird durch die Schraube *B* festgehalten, der Spielraum zwischen *A* und *B* ist mit Lot ausgefüllt. In dem oberen Teil des Stahlzylinders ist ein Stahlkolben *P* (Durchmesser 0,16 cm) relativ leicht beweglich. Bei *E* befindet sich eine zähe Mischung von Melasse und Glycerin zur Abdichtung und Schmierung des Kolbens, bei *D* endlich sitzt ein beweglicher Bronzering auf, der sich auf dem Stahlkolben *P* mit Reibung verschieben läßt. Die Hohlung *G* des Zylinders *C* wird vollständig mit Quecksilber unter besonderen Vorichtsmaßregeln (siehe Originalarbeit) angefüllt und auch über die Glycerin-Melasse-Mischung Quecksilber geschichtet, um eine Berührung mit der den Druck übertragenden dünnflüssigen Glycerin-Wasser-Mischung zu vermeiden. Vor Beginn des Versuches wurde die Lage des Ringes *D* auf den Kolben *P* genau gemessen. Nach Füllung wird der ganze Apparat in die Druckkammer einer hydraulischen Presse gesetzt und Druck gegeben. Infolge des Druckes bewegt sich der frei bewegliche Kolben *P* so weit in den Zylinder hinein, als es die Kompressibilität des Quecksilbers gestattet, und der Ring *D* verschiebt sich auf dem Kolben *P*. Bei der Entspannung wird der Kolben *P* ein wenig gehoben, aber ohne daß der Ring *D* sich auf ihm verschiebt, da dessen Bewegung nach oben kein Hindernis im Wege steht. Multi-

pliziert man die nach dem Auseinandernehmen des Apparates gemessene Verschiebung des Ringes mit dem Querschnitt des Kolbens, so hat man die scheinbare Volumverminderung des Quecksilbers bei der gemessenen Druckerhöhung in dem Stahlzylinder. Dividiert man durch das ausgemessene Volumen des Zylinders und durch die Druckerhöhung, so erhält man die scheinbare Kompressibilität des Quecksilbers und endlich durch die Addition der vorher gemessenen Kompressibilität des Stahles die wahre Kompressibilität des Quecksilbers. Bei Verwendung eines Stahlgefäßes beträgt die Korrektion nur mehr 15% der direkt gemessenen scheinbaren Kompressibilität des Quecksilbers gegen 60% in Glaspiezometern. Die Temperatur wurde durch geeignete Thermostaten auf 0,01° konstant erhalten, die Kompressionswärme geht durch das Metallgefäß rasch nach außen.

Die zweite genauere Methode zur Kompressibilitätsbestimmung des Quecksilbers und anderer Flüssig-

Fig 141



keiten, die Bridgman verwendete, ist eine Modifikation einer von Aimé<sup>1)</sup> ersonnenen. Das Stahlpiezometer ist in Fig 141 abgebildet.

Auf den Stahlzylinder  $A$  von ca 3 bis 4 ccm Inhalt paßt ein Verschlußstück  $C$ . Wird es fest eingeschraubt, so wird ein dichter Verschluß durch Anpressen der schmalen Kante  $C$  gegen die Fläche  $D$  erzielt. In das Verschlußstück  $B$  ist ein sehr feiner Kanal  $E$  gebohrt, der wieder durch einen mit einer feinen Rille versehenen Zapfen verschlossen wird. Diese feine Rille vertritt die Stelle der Kapillare bei den gewöhnlichen gläsernen Piezometern. Das ganze Stahlpiezometer wird in der Druckkammer einer hydraulischen Presse untergebracht und in einem mit Wasser-Glyzerin gefüllten Stahlzylinder, in den ein Kolben zur Druckgebung durch den Rammklotz der hydraulischen Presse hineingedrückt wird. Der Druck überträgt sich von der Druckflüssigkeit durch den Kanal bei  $E$  auf die zu untersuchende Flüssigkeit im Piezometer.<sup>2)</sup> Bridgman verwendete das Piezometer entweder in aufrechter oder umgekehrter Stellung. Wenn es sich z. B. um die Kompressibilität des Wassers handelt, so wird der ganze Hohlraum  $A$  mit Wasser und die Vertiefung des Verschlußstückes  $B$  mit Quecksilber gefüllt. Bringt man den Apparat in die Druckkammer und gibt Druck, so wird ein wenig Quecksilber durch den engen Kanal bei  $E$  in den Hohlraum  $A$  hineingedrückt und sinkt zu Boden. Hebt man den Druck auf, so peilt etwas Wasser durch das Quecksilber in  $B$  nach oben. Nach Aufschrauben des Piezometers wiegt man das Quecksilber in  $A$ . Zur Berechnung der Kompressibilität des Wassers benötigt man bei dieser Methode wenigstens korrektionsweise die des Quecksilbers und auch die des Stahles. Die erstere bekommt man, wenn man  $A$  (Fig 141) fast ganz mit Quecksilber füllt und nun mit einer geringen Schicht Wasser bedeckt. Bei Druckgebung tritt etwas Quecksilber ein, bei Aufhebung des Druckes Wasser aus. Bei den hohen Drucken handelt es sich um 3 bis 4 g Quecksilber, die in das Piezometer hineingepreßt werden. Die Wägungen wurden bis auf 0,0001 g genau ausgeführt. — Nennen wir  $V$  das ursprüngliche Piezometervolumen,  $V_{H_2O}$  das ursprüngliche Volumen des eingeschlossenen Wassers und  $V_{Hg}$  das des eingeschlossenen Quecksilbers, so gilt zunächst  $V = V_{H_2O} + V_{Hg}$ .<sup>3)</sup> Nennen wir  $\Delta V_{H_2O}$  die wahre Verkleinerung der ursprünglichen eingeschlossenen Volumeneinheit Wasser durch den Versuchsdruck  $p$ ,  $\Delta V_{Hg}$  und  $\Delta V_{St}$  die entsprechenden Größen für Quecksilber und Stahl und endlich  $\Delta V_{Hg}$  das Volumen des durch den Versuchsdruck  $p$  hineingedrückten Quecksilbers,

<sup>1)</sup> Aimé, Ann. chim. phys. (3), 8, 257–280 (1843).

<sup>2)</sup> Leider gibt Bridgman keine Zeichnung seiner gesamten Druckanlage.

<sup>3)</sup> Es kann auch bei der Wasserkompression schon etwas Hg im Piezometer ursprünglich vorhanden sein.

gemessen bei 1 Atm, so sind die Größen  $\Delta r_{H_2O}$  und  $\Delta v_{Hg}$  leicht zu berechnen. Es gelten dann die Gleichungen<sup>1)</sup>

$$\Delta r_{H_2O} = \frac{\Delta V_{Hg} + V \Delta r_{Fe} - \Delta v_{Hg} (\Delta V_{Hg} + V_{Hg})}{V_{H_2O}}$$

und

$$\Delta v_{Hg} = \frac{\Delta V_{Hg} + V \Delta v_{Fe} - V_{H_2O} \Delta r_{H_2O}}{V_{Hg} + \Delta V_{Hg}}$$

Man muß also durch eigene Bestimmungen der Stahlkompressibilität die Größe  $\Delta r_{Fe}$  kennen. Man nimmt dann einen angenäherten, z. B. für 1 Atm gültigen Wert für die Kompressibilität von Hg, bzw.  $\Delta v_{Hg}$  an und berechnet  $\Delta r_{H_2O}$ , mit diesem Wert berechnet man ein genaueres  $\Delta v_{Hg}$  usw. Hat man die Größen  $\Delta r_{H_2O}$  und  $\Delta v_{Hg}$ , so weiß man die Volumina einer konstanten Wasser- oder Quecksilbermasse bei allen Drucken und kann sich somit genaue Druck-Volumen-Isothermen zeichnen. Aus diesen kann man dann die wahren Kompressibilitäten

$$- \frac{1}{v} \left( \frac{dv}{dp} \right)_t$$

ermitteln.

Verwendet man das Piezometer von Fig. 141 in umgekehrter Stellung, so füllt man es zunächst z. B. mit Wasser an und bedeckt nur den Boden des Piezometers mit Quecksilber. Als Druckflüssigkeit verwendet man dann außerhalb des Piezometers ebenfalls Wasser. Bei Druckgebung dringt Wasser in das Piezometer ein, bei Entlastung geht Quecksilber aus dem Piezometer hinaus. Man mißt das Volumen der ausgeflossenen Quecksilbermenge  $\Delta V_{Hg}$ , das gleich dem der hineingepreßten Wassermenge, bei 1 Atm gemessen, ist. Außer der Kompressibilität des Wassers muß man auch hier wieder die des Quecksilbers bestimmen. Man füllt zu diesem Zweck das umgekehrte Piezometer mit Quecksilber und setzt es in die mit Wasser gefüllte Druckkammer. Bei Druckgebung geht etwas Wasser in das Piezometer, bei Entlastung tropft Quecksilber aus, das dann gewogen wird. Um alle Ecken des Piezometers gut auszufüllen, wird von vornherein dem Quecksilber etwas Wasser, das viel besser benetzt, beigegeben. Die Gleichungen zur Berechnung der Volumveränderungen der ursprünglichen Volumeneinheit des Wassers oder Quecksilbers durch den angewandten Versuchsdruck sind dann

$$\Delta v_{H_2O} = \frac{\Delta V_{Hg} + V \Delta r_{Fe} - V_{Hg} \Delta v_{Hg}}{V_{H_2O} + \Delta V_{Hg}}$$

<sup>1)</sup> Es ist zu bedenken, daß  $\Delta V_{Hg}$  gleich dem Volumen des hinausgepreßten Wassers bei 1 Atm ist.

und

$$\Delta v_{H_0} = \frac{\Delta V_{H_0} + V \Delta t_{H_0} - \Delta t_{H_0} (V_{H_0} + \Delta V_{H_0})}{V_{H_0}}$$

In Tab 54 sind nach Bridgman die Volumina einer konstanten Quecksilbermasse bei Drucken bis zu 12 000 kg/qcm für 0° und 22° C verzeichnet, wenn ihr Volumen bei 0° und 1 Atm als Einheit genommen wird

Tabelle 54

Druck kg/qcm	Volumen	
	bei 0°	bei 22°
0	1,00000	1,00000
1000	0,99626	1,00007
2000	99261	0,99627
3000	98905	99264
4000	98561	98909
5000	98231	98571
6000	97914	98246
7000	97607	97934
8000	—	97637
9000	—	97346
10 000	—	97088
11 000	—	96835
12 000	—	96596

Zur Berechnung des Volumens bei 22° und 1 Atm Druck aus dem bei 0° und 1 Atm ist der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers nach Callendar und Moss<sup>1)</sup> zu 0,0001805 angenommen. Aus den Daten von Tab 54 sind die isothermen Kompressibilitäten  $-\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dP} \right)_T$  berechnet und in Fig 142 veranschaulicht

Man sieht, daß bei beiden Temperaturen die Kompressibilität des Quecksilbers mit dem Druck abnimmt. Dies ist auch qualitativ zu erwarten, wenn man sich z. B. die Quecksilbermoleküle als inkompressibel und nur ihre Zwischenräume als verkleinerungsfähig denkt.

Außer von Amagat und Bridgman ist die absolute Kompressibilität des Quecksilbers noch von Th. W. Richards<sup>2)</sup> bis zu Drucken von 500 kg/qcm in Glaspiezometern und von Cannazzi<sup>3)</sup> zwischen 0° und 200° bis zu Drucken von 3000 Atm ebenfalls in Glaspiezometern gemessen worden.

<sup>1)</sup> H. L. Callendar u. Moss, Proc. Roy. Soc. A **84**, 593—597 (1911).

<sup>2)</sup> Th. W. Richards, Publication of the Carnegie Inst. Nr. 76, Washington 1907.

<sup>3)</sup> Cannazzi, Cim. **5**, 180 (1907).

Nimmt man die Kompressibilität einer Eichflüssigkeit, insbesondere Quecksilber, als gegeben an, so kann man eine relative Methode zur Messung der Kompressibilität anderer Flüssigkeiten darauf aufbauen. Eine sehr schöne, bis etwa 1000 Atm brauchbare relative Methode ist von Th W Richards<sup>1)</sup> ausgearbeitet und vielfach verwendet worden. Sie erspart die Kenntnis der Kompressibilität des umschließenden

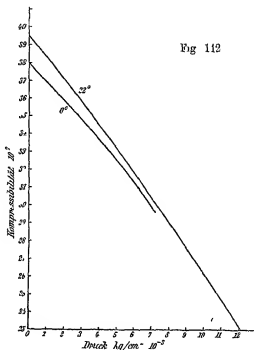


Fig. 112

**Piezometermaterialien.** Der von Richards verwendete Kompressionsapparat ist in Fig. 143 wieder gegeben.

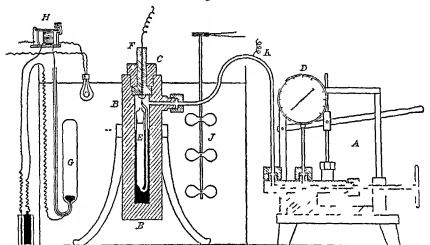
Richards verwendete den Caillietetschen Apparat, den wir schon kennen. *A* in Fig. 143 stellt die Hebel- und Schraubenkompressionspumpe samt Manometer (Druckflüssigkeit Öl) vor, *B* ist der Stahlzylinder, der sich in einem mit Thermostaten *G* und Ruhestück *J* ver-

<sup>1)</sup> Th W Richards u W N Stull, Publ. Carnegie Instit. Washington, 7, 1903, Zs. f. phys. Chem. 49, 1 (1904), Th W Richards u J H Mathews, Zs. f. phys. Chem. 61, 449 (1904), Th W Richards, W H Stull, F N Brink u F H Bonnett, J. Amer. Chem. Soc. 31, 154 (1909), Th W Richards, J. Chem. Soc. 99, 1201 (1911). Siehe noch insbesondere Th W Richards, Bestimmung der Kompressibilität flüssiger und fester Substanzen, in Stähle's Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorgan. Chem. Bd III, 1, S. 246–261, Leipzig, Veit u. Co. 1913.

sehenen Thermostaten befindet<sup>1)</sup> Der Zylinder *B* trägt eine aufschraubbare Stahlkappe *C* samt bronzemem Mittelstück *F*, an dem das Piezometer *E* aufgehängt ist Der Stahlzylinder *B* ist zum Teil mit Quecksilber zur Fortführung der Kompressionswärme, zum Teil mit Öl gefüllt Eine von Richards vielfach verwendete Form des Piezometers ist in Fig 144 abgebildet

Man sieht das U-förmige gläserne Piezometer mit eingeschliffenem und mit Quecksilber gefüllten gläsernen Hohlstopfel<sup>2)</sup> Der engere Schenkel des Piezometers ist an seinem oberen Ende kapillar ausgezogen und trägt einen angeschmolzenen Platindraht, dessen feine Spitze unmittelbar über der Kapillarmündung sich befindet Ein zweiter Platindraht ist an der unteren Krümmung des Piezometers eingeschmolzen Der obere Platindraht führt durch *F* (Fig 143) zu einem Pol einer elektrischen Batterie, der andere ist durch das Quecksilber und den metall-

Fig 143



schen Apparat mit *K*, sowie einem Galvanometer (samt Widerstand) und dem anderen Pol der Batterie leitend verbunden

Zur Messung verfährt man nun folgendermaßen Man muß zunächst eine Reihe von Ablesungen machen, wenn das Piezometer nur mit Quecksilber (nicht mit der Flüssigkeit) gefüllt ist Man gießt zu diesem Zwecke so viel Quecksilber in das Piezometer, daß bei ca 100 Atm Druck das Piezometer bis zur oberen Platinkontaktstelle mit Quecksilber gefüllt ist Man wählt einen Druck von ca 100 Atm als Anfangs-

<sup>1)</sup> Eine genauere Beschreibung dieses Thermostaten siehe in Stahler Handbuch Bd III, 1, S 259

<sup>2)</sup> Zuhe Flüssigkeit, z B Srup, als Schmiermittel

druck, um kleine Luftblasen unschädlich zu machen. Man füllt also zunächst so viel Quecksilber in das Piezometer, daß es bei 1 Atm etwas über dem oberen Platinkontakt steht, komprimiert, bis der elektrische Kontakt unterbrochen ist, und einmaßigt den Druck dann so lange, bis

Fig. 141



eben der elektrische Kontakt wieder eintritt<sup>1)</sup>. In diesem Stadium hebt man den Druck am Manometer ab. Das Volumen des Piezometers und die in ihm befindliche Quecksilbermenge braucht man nicht zu kennen. Sodann schraubt man den Apparat auseinander und gibt eine genau gewogene, kleine Quecksilbermenge zu der im Piezometer befindlichen hinzu, komprimiert bis zur Unterbrechung des Kontaktes und einmaßigt den Druck, bis wieder der Strom geschlossen wird, wobei man wieder den Druck abliest. Man wählt am besten eine Quecksilbermenge, die eine Druckerhöhung von 100 Atm erfordert. So verfährt man öfters, bis man zu den höchsten Drücken, die man anwenden will, gelangt. Man trägt sich dann eine Kurve an, in welche man die abgelesenen Drücke als Abszissen und die zur Erreichung der jeweiligen Drücke insgesamt nötigen Quecksilbermengen, die bei dem Anfangsdruck (ca 100 Atm) vorhandenen Quecksilbermenge insgesamt zuzufügen sind, als Ordinaten einträgt. Mittels dieser Kurve kann man genau angeben, welche Quecksilbermenge zu der genau bei 100 Atm im Apparat befindlichen hinzuzufügen ist, um den Druck bei Kontaktschluß genau auf 200, 300, 400 usw. zu steigern. Man bringt nun eine genau abgewogene Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit in das Piezometer ein und fügt so viel Quecksilber zu, daß wieder bei ca 100 Atm der Kontakt gerade hergestellt wird. So-

dann macht man unter Hinzufügung kleiner Quecksilbermengen eine Reihe von Druckablesungen in der Gegend von 200, 300, 400 usw. Atm in genau derselben Weise wie vorher, als nur Quecksilber in dem Piezometer war. Auch jetzt trägt man sich eine analoge Kurve auf mit den Drücken als Abszissen und als Ordinaten mit den zu ihrer Erreichung insgesamt nötigen Quecksilbermengen, die zu der dem Anfangsdruck entsprechenden noch insgesamt hinzuzufügen waren.

Die Kompressibilität der zu untersuchenden Flüssigkeit läßt sich nun, wenn wir die des Quecksilbers als gegeben voraussetzen, vermittels der beiden Kurven folgendermaßen berechnen. Bei dem Anfangsdruck von 100 Atm (allgemein  $p_0$ ) befindet sich in beiden Meßreihen das

<sup>1)</sup> Vermeidung von Funkenbildung



Piezometer und ein Teil der Quecksilberfüllung im gleichen Zustand, der gesamte Unterschied ist nur der, daß ein Teil des Quecksilbers durch die Flüssigkeit ersetzt ist. Die hinzuzufügenden Mengen Quecksilber, die nötig sind, um von 100 Atm aus den Druck von z. B. 500 Atm (allgemein  $p_1$ ) zu erreichen, sind in beiden Meßreihen verschieden, wie sei im ersten Fall (nur Hg im Piezometer)  $w_1$ , im zweiten Fall  $w_2$ . Der Unterschied ruht nur daher, daß die Menge Quecksilber, die bei 100 Atm das gleiche Volumen einnimmt, wie die zu untersuchende Flüssigkeit, dies bei 500 Atm wegen verschiedener Kompressibilität nicht mehr tut. Dividiert man die Differenz der in beiden Fällen zur Druckerhöhung nötigen Quecksilbermengen durch die Quecksilberdichte beim hohen Druck, so erhält man die Differenz der Volumänderungen  $\Delta V$  der gewogenen Flüssigkeitsmenge und derjenigen Quecksilbermenge, die bei 100 Atm das gleiche Volumen wie die Flüssigkeit einnahm<sup>1)</sup>. Es gilt also

$$\Delta V = \frac{(w_2 - w_1)(1 - p_1\beta'')}{13,546},$$

wo  $\beta''$  die mittlere Kompressibilität des Quecksilbers zwischen 0 und  $p_1$  Atm,  $p_1$  der höhere Druck,  $w_2$  das zwischen  $p_2$  und  $p_1$  bei Gegenwart der zu untersuchenden Flüssigkeit hinzuzufügende Quecksilbergewicht und  $w_1$  das ohne dieselbe ist<sup>2)</sup>. Dividiert man diese Differenz durch das ursprüngliche Flüssigkeitsvolumen  $\frac{W}{\delta}$  ( $W$  Flüssigkeitsge-

wicht,  $\delta$  Dichte bei 1 Atm) und durch das Druckintervall  $p_1 - p_2$ , so erhält man die Differenz zwischen der Kompressibilität der Flüssigkeit und der des Quecksilbers in dem genannten Druckintervall. Addiert man also zu dieser Differenz noch die als bekannt vorausgesetzte Kompressibilität  $\beta'$  des Quecksilbers in dem genannten Druckintervall, so bekommt man die absolute Kompressibilität  $\beta$  der Flüssigkeit. Es gilt also

$$\beta = \frac{(w_2 - w_1)(1 - p_1\beta'')}{13,546 W (p_1 - p_2)} + \beta'$$

Für den Fall, daß die Flüssigkeiten Quecksilber angreifen, schließt man sie in kleine Glaskolbchen der in Fig 145 gezeichneten Form ein.

Die Gefäße fassen einige Kubikzentimeter Flüssigkeit, bestehen aus sehr dünnwandigem Glase und können infolge ihrer flachen Gestalt sowie ihrer Dünnwandigkeit Volumänderungen bis zu 5% Verkleinerung durchmachen. Die Gefäße erhalten zunächst einen

Fig 145



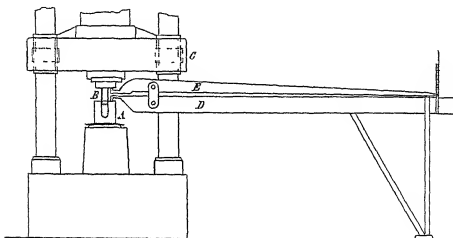
<sup>1)</sup> Quecksilber ist die am wenigsten kompressible Flüssigkeit

<sup>2)</sup> 13,546, Dichte von Hg bei 2,0°

Hals von der in Fig 145 punktiert angedeuteten Gestalt, werden mit Flüssigkeit gefüllt und abgeschmolzen. Wegen des einschließenden Glases muß natürlich eine Korrektur bei der Berechnung von  $\beta$  vorgenommen werden.

In ebenfalls sehr interessanter Weise haben endlich noch C A Païsons und S S Cook<sup>1)</sup> Kompressibilitäten von Flüssigkeiten bis zu

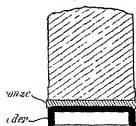
Fig 146a



4500 Atm Druck bestimmt. Ihre Apparatur ist in Fig 146a und b skizziert.

Ein Stahlzylinder *A* von etwa 10 cm Bohrung und ca. 30 cm äußerem Durchmesser ist unter dem Rammklotz einer schweren hydraulischen Presse aufgestellt. Vermittels dieser kann der Kolben *B* in den Stahlzylinder hineingepreßt werden. Der Kolben trägt an seiner Stange (Fig 146b) eine auf einem Bronzestück ruhende Lederpackung. Die Bewegung des Kolbens wird in vergrößertem Maßstab durch den Winkelhebel *E* gemessen, dessen eines Ende auf einer Skala spielt, während das andere durch das niedergehende Kopfstück des Kolbens mitgenommen wird. Die Skala ist auf einem zweiten Metallarm befestigt, der auf der Skala-seite fixiert ist und auf der anderen Seite auf den Stahlzylinder *A* aufruht. Die Drehachse von *E* ist mit *D* fest verbunden. Wie

Fig 146b



man sieht, verwenden Païsons und Cook keinen Thermostaten und üben auf den Stahlzylinder nur einseitigen Druck aus. Sie bestimm-

<sup>1)</sup> C A Païsons u. S S Cook, Proc Roy Soc A 85, 332-348 (1911)

ten ihre Apparatenkonstante in folgender Weise. Sie brachten in die Hohlung von  $A$  einen massiven Stahlzylinder von 1000 ccm und füllten  $A$  bis zu einer Marke, die 2000 ccm entsprach, mit Wasser, sie gaben also 1000 ccm Wasser zu. Sodann bestimmten sie die scheinbare Volumänderung  $\Delta V_1$  bei einer Kompression auf bekanntem Druck. Nennen wir die wahre Volumverminderung des Wassers pro Kubikzentimeter  $\Delta v_{H_2O}$ , die des ganzen Stahlzylinders  $\Delta v_{Fe}$  und die Volumvergrößerung der Hohlung von  $A$  und der Kolbenpackung, d. h. die Apparatenfehler  $\Delta V_{App}$ , so gilt die Gleichung

$$\Delta V_1 = 1000 \Delta v_{H_2O} + \Delta V_{Fe} + \Delta V_{App}$$

Füllt man dann den Hohlraum von  $A$  mit 2000 ccm Wasser ohne massiven Stahlzylinder und komprimiert bis zum gleichen Druck, wie früher, so beobachtet man die scheinbare Volumverminderung  $\Delta V_2$ . Jetzt gilt

$$\Delta V_2 = 2000 \Delta v_{H_2O} + \Delta V_{App}$$

Es wird somit

$$\Delta V_{App} = 2 \Delta V_1 - \Delta V_2 - 2 \Delta V_{Fe}$$

Weiß man die Kompressibilität des Stahles und somit  $\Delta V_{Fe}$ , so hat man den durch Packung und Gefäßmaterial bedingten Apparatfehler Parnson und Cook bestimmten die Kompressibilität von Wasser, Äther und Paraffin bei je einer Temperatur bis zu 4500 Atm. Betreffs verschiedener Korrekturen und Details muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

### Resultate

Was nun die Versuchsergebnisse betreffend die Kompressibilität von Flüssigkeiten anlangt, so erwähnen wir zunächst, daß die Kompressibilitäten bei allen Flüssigkeiten sehr kleine sind und die Größenordnung  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  aufweisen (Druck in Atmosphären). Daß ferner ausnahmslos die Kompressibilitäten aller Flüssigkeiten abnehmen, wenn man bei konstanter Temperatur zu immer höheren Drücken übergeht

Tabelle 55a

$\beta \cdot 10^6$

Druck	Wasser	Äther	Alkohol <sup>1</sup>	Schwefelkohlenstoff
1--500 Atm	47,5	107,2	76,9	65,7
500--1000 "	41,6	70,8	56,6	52,7
1000--1500 "	35,8	53,7	45,8	42,9
1500--2000 "	32,4	45,2	38,5	36,7
2000--2500 "	29,2	37,1	33,1	32,9
2500--3000 "	26,1	31,7	28,4	29,9

Wir sahen dies schon beim Quecksilber und können dies auch aus vorstehender Tabelle (55 a) Amagats entnehmen, die sich auf  $0^\circ$  bezieht.

Fig 147

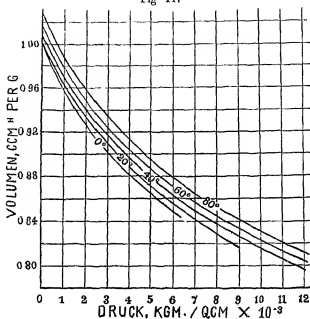
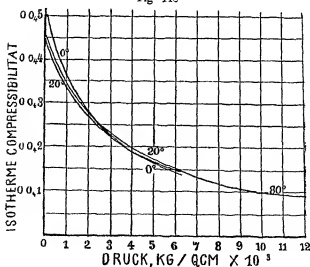


Fig 148

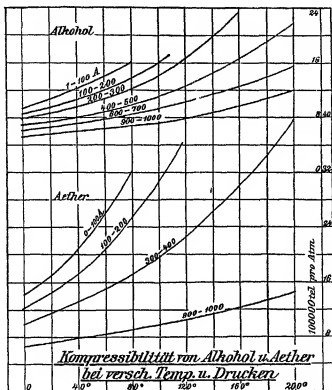


Man sieht, daß bei hohen Drucken die Kompressibilitäten der verschiedenen Flüssigkeiten sich sehr einander nähern. Den gleichen

Verlauf erkennt man auch aus den Fig 147 und 148, welche Kurven des Wassers bis zu Drucken von 12000 kg/qcm nach Bridgman wiedergeben

In Fig 147 sind die Drücke als Abszissen und die Volumina von 1 g Wasser in Kubikzentimetern als Ordinaten aufgetragen, in Fig 148 ebenfalls die Drücke als Abszissen und die Kompressibilitäten des

Fig 149



Wassers als Ordinaten. Das Ueberschneiden der Kurven verschiedener Temperatur kommt durch Polymerisation der Wassermoleküle, d. h. durch Aneinanderlagerung eines Teiles der Wassermoleküle zu Doppel- oder mehrfachen Molekülen zustande. Wir haben auch schon beim Wasserdampf (S. 421) ein unregelmäßiges Verhalten bei großen Dichten, das auf Polymerisation deutet, konstatiert, können jedoch erst in der chemischen Gleichgewichtslehre auf diese Verhältnisse eingehen.

Betreffs der Abhängigkeit der Kompressibilität von der Temperatur bei konstant bleibendem Druck sei folgende Tabelle (55b) Amagats über Aether angeführt

Tabelle 55 b

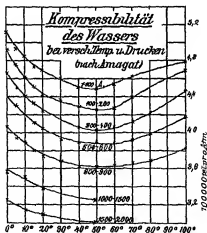
 $\beta \cdot 10^6$ 

Druck	0°	20°	40°	100°	198°
0—100 Atm	112,9	178,4	226,6	293,4	—
200—300 „	108,8	123,0	150,4	240,8	564,5
400—600 „	84,5	94,1	110,5	146,4	244,1
900—1000 „	65,4	70,6	80,1	97,4	148,6
1500—2000 „	17,2	47,7	52,6	—	—
2500—3000 „	11,7	33,8	86,6	—	—

Man erkennt, daß bei konstant bleibendem Druck die Kompressibilität mit der Temperatur zunimmt. Diese Zunahme ist bei kleineren Drucken viel beträchtlicher als bei größeren. Dieses Verhalten erkennt man auch aus der Fig. 149, in welcher die Kompressibilitäten von Alkohol und Äther nach Amagat bei verschiedenen Temperaturen und Drucken verzeichnet sind<sup>1)</sup>.

Während die übrigen Flüssigkeiten sich so wie Äther verhalten, zeigt Wasser wieder insofern ein abnormes Verhalten, als seine Kompressibilität mit steigender Temperatur bis zu etwa 50° sinkt, um dann wieder zu steigen. Das Minimum wird jedoch bei höheren Drucken immer verwischener, wie Fig. 150 nach den Daten Amagats zeigt<sup>1)</sup>.

Fig. 150



Die Kompressibilitäten einiger Substanzen sind noch in Tab. 56 zusammengestellt.

<sup>1)</sup> Fig. 149 u. 150 aus F. Auerbach, Physik in graphischen Darstellungen, Tafel 43, Fig. 4 u. 2.

Tabelle 56

Substanz	Temp	Druckgrenzen Atm	$\beta \cdot 10^6$	Literaturstelle
Aceton	0	100—500	82	E H Amagat, Ann chim phys (6), 29, 68 u 505 (1893)
Aceton	0	2000—2500	35	E H Amagat, Ann chim phys (6), 29, 68 u 505 (1893)
Aethylacetat	13,8	8,12—37,45	104	E H Amagat, C R 68, 1170 (1869)
Aethylbromid	10,1	1—500	90	E H Amagat, Ann chim phys, 1
Äthylbromid	10,1	2000—2500	36	" "
Aethylchlorid	0	1—500	103	" "
Aethylchlorid	0	2000—2500	39	" "
Älkohol	100	150—200	168	Barus, Sill I (8) 39, 476 (1890), 41, 110 (1891)
Älkohol	310	150—200	4200	Barus, Sill J (3), 39, 478 (1890), 41, 110 (1891)
Äthylalkohol	9,6	1—500	69	E H Amagat, Ann chim phys, 1
Äthylalkohol	9,6	2000—2500	32	" "
Benzol	16	8,12—37,20	90	E H Amagat, C R, 1
Benzol	89,8	8,15—37,25	187	" "
Brom	20	100—200	57,4	Th W Richards u W N Stull, ZS f phys Chem 49, 1 (1904)
Bromform	20	100—200	46,7	Th W Richards u W N Stull, ZS f phys Chem 49, 1 (1904)
Chlorkohlenstoff	20	100—200	83,8	Th W Richards u W N Stull, ZS f phys Chem 49, 1 (1904)
Chloroform	20	100—200	88,1	Th W Richards u W N Stull, ZS f phys Chem 49, 1 (1904)
Chloroform	100	19—34	206	E H Amagat, C R, 1
Essigsäure	25	—	91	Ritzel, Inaug Diss Leipzig, 1907
Jodäthyl	10,6	1—500	74	E H Amagat, Ann chim phys, 1
Jodäthyl	10,6	2500—3000	81	" "
Methylalkohol	0	1—500	79	" "
Methylalkohol	0	2500—3000	29	" "
Methylacetat	14,3	8,10—37,53	97	E H Amagat, C R, 1
Methylacetat	99,7	5,95—37,04	250	" "
Phosphortrichlorid	10,1	1—500	72	E H Amagat, Ann chim phys, 1
Phosphortrichlorid	10,1	2500—3000	29	" "
Propylalkohol	0	1—500	69	" "
Propylalkohol	0	2500—3000	27	" "
Schwefelkohlenstoff	0	1—500	66	" "
Schwefelkohlenstoff	0	2500—3000	29	" "
Schwefelkohlenstoff	50	2000—2500	88	" "
Schweflige Säure	0	1—16	302,5	Colladon u Stamm, Ann chim phys (2), 35, 113 (1827)

Betreffs weiterer Zahlenwerte der Kompressibilitätskoeffizienten verschiedener Flüssigkeiten sei auf Landolt-Boinstein-Roth<sup>1)</sup> und Winkelmanns Handbuch<sup>1)</sup> sowie auf das zweite Buch dieses Werkes verwiesen.

### 3. Die thermische Ausdehnung der Flüssigkeiten.

Wie bekannt, vergrößern die Flüssigkeiten mit wenigen Ausnahmen bei Temperaturerhöhung unter konstant bleibendem Druck ihr Volumen. Wir haben schon bei Besprechung der Dichtemessungen von Flüssigkeiten Methoden zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung kennen gelernt, da Dichtemessungen, die bei verschiedenen Temperaturen angestellt sind, über sie vollen Aufschluß geben. Wir brauchen daher hier nur ergänzende Ausführungen zu machen.

Vor allem anderen ist es für die Messung von Dichten, Kompressibilitäten und Ausdehnungskoeffizienten von beliebigen Flüssigkeiten wichtig, die absoluten Dichten, d. h. die Massen in Gramm pro Kubikzentimeter zu kennen, die eine Eichflüssigkeit, z. B. Wasser oder Quecksilber, in einem der Zimmertemperatur nahe liegenden Temperaturintervall aufweist. Dieses Temperaturintervall, mit dem man es bei gewöhnlichen Dichtemessungen andauernd zu tun hat, umfaßt etwa das Bereich von 0° bis 35°. Kennt man für dieses Temperaturgebiet die Dichten der Eichflüssigkeiten genau, so kann man durch Auswägen von Meßgefäßen, die mit ihnen bei einer innerhalb des genannten Intervalles gelegenen Temperatur gefüllt sind, das Volumen des Gefäßes bei dieser Temperatur genau ermitteln. Wir haben in den beiden vorausgehenden Abschnitten die absoluten Dichten des Wassers und Quecksilbers als bekannt vorausgesetzt, können aber jetzt kurz die Methoden zu ihrer Bestimmung betrachten.

#### Methoden

Die absoluten Dichten des Wassers bei verschiedenen Temperaturen werden in außerordentlich genauer Weise nach der hydrostatischen Auftriebsmethode bestimmt. Ein massiver Platinkörper von regelmäßiger geometrischer Gestalt, z. B. ein Zylinder, wird in Wasser genau bekannter Temperatur gewogen. Die Differenz seines Gewichtes in Luft (korrigiert um den Luftauftrieb) und seines Gewichtes im Wasser gibt das Gewicht der von ihm verdrängten Wassermasse. Ihr Volumen ist natürlich gleich dem Volumen des verdrängenden Platinkörpers. Es wird entweder bei der Versuchstemperatur durch

<sup>1)</sup> Landolt-Boinstein-Roth, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl., S. 53–62 und Winkelmanns Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, 2, S. 929–983.



genaueste Ausmessung der linearen Dimensionen des Schwimmkörpers mit den feinsten optischen Hilfsmethoden in Kubikzentimetern festgestellt oder es wird nur bei einer Temperatur das Volumen des Schwimmkörpers gemessen und sein linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient bestimmt, der bei der möglichst vollkommenen Homogenität des Materials durch Multiplikation mit 3 den kubischen Ausdehnungskoeffizienten gibt. Nach der hydrostatischen Methode wurden im Bureau International des Poids et Mesures sehr genaue Dichtebestimmungen des Wassers durchgeführt<sup>1)</sup>. Es ergab sich hierbei z. B., daß 1 ccm bei 4° C 0,99997<sub>2</sub> g Wasser, d. h. also eine nur um 0,03 ‰ kleinere Masse als 1 g faßt. Umgekehrt ist der Raum von 1 g Wasser bei 4° C 1,000028 ccm.

Wiß man einmal die genaue Dichte des Wassers bei einer oder einigen wenigen Temperaturen, so kann man das Volumen eines Pyknometers oder Dilatometers bei einer oder mehreren Temperaturen genau bestimmen und durch Bestimmung des linearen Ausdehnungskoeffizienten des Gefäßmaterials auch sein Volumen durch ein größeres Temperaturintervall festlegen. Auf diese Weise ist es dann möglich, durch pyknometrische oder dilatometrische Messungen die Dichten einer zweiten, geeigneten Eichflüssigkeit als Wasser, insbesondere des Quecksilbers festzulegen<sup>2)</sup>. Quecksilber ist eine bessere Eichflüssigkeit als Wasser, weil es ein sehr hohes spezifisches Gewicht hat, leicht sehr rein darzustellen ist und viel schwerer als Wasser verdampft. Es muß aber betont werden, daß nur die Dichtebestimmungen bei Temperaturen, bei welchen das Volumen des Pyknometers oder Dilatometers durch direkte Auswägung mit Wasser bekannt, hydrostatisch gemessener Dichte bestimmt wurde, als völlig sicher auf das absolute Maß reduziert gelten können, während die Dichtebestimmungen bei Temperaturen, bei welchen die Gefäßvolumina mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten des Gefäßmaterials errechnet werden, wegen etwa vorhandener Inhomogenität des Gefäßmaterials (meist Glas) nicht so sicher sind.

Immerhin kommen diese Unsicherheiten nur bei außerordentlich genauen Messungen in Frage.

Für sehr genaue Dichtemessungen der eben erwähnten Art (Quecksilber, Wasser) ist das Pyknometer in etwas abgeänderter Form als Gewichtsthermometer, z. B. von P. Chappuis<sup>3)</sup> verwendet.

<sup>1)</sup> Trév et Mém. Bur. intern. Poids et Mes. 14 (1910).

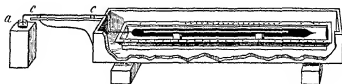
<sup>2)</sup> Bei Quecksilber selbst wird die hydrostatische Methode wegen mangelnder geeigneter homogener Schwimmkörper nicht angewendet.

<sup>3)</sup> P. Chappuis, Trév et Mém. Bur. intern. Poids et Mes. 18 (1907).

worden. Das verwendete Gewichtsthermometer ist in Fig 151 abgebildet.

Das Gewichtsthermometer besteht aus einem Flüssigkeitsreservoir, das sich in einem Bade befindet und eine aus diesem herausragende kalibrierte Kapillare  $c$  trägt. Diese ist an ihrem Ende nach unten gebogen und taucht in ein kleines Gefäß  $a$ , das zur Aufnahme von

Fig 151



ausfließendem Quecksilber bestimmt ist. Chappuis bestimmte zunächst das Volumen des Gewichtsthermometers durch Auswägen mit Wasser bei  $0^\circ$  und maß ferner den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Glases, um das Volumen des Gewichtsthermometers bei allen Temperaturen zu kennen. Das Gewichtsthermometer wurde dann bei der tiefsten, zur Messung kommenden Temperatur völlig mit Quecksilber, bzw. Wasser<sup>1)</sup> gefüllt und gewogen. Des weiteren wurden bei den verschiedenen Temperaturen des Bades die ausfließenden Quecksilbermengen gewogen und so aus den zurückbleibenden Quecksilbermengen und den bekannten Volumina des Gewichtsthermometers die Flüssigkeitsdichten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt.

Durch ein größeres Temperaturintervall kann man die Dichten und somit die thermische Ausdehnung der beiden Eichflüssigkeiten Wasser und Quecksilber, ohne Messung der Ausdehnung des Gefäßmaterials, nach der absoluten Methode der kommunizierenden Röhren bestimmen, die deshalb eine besondere Wichtigkeit zukommt. Diese Methode stammt von Dulong und Petit<sup>2)</sup> und wurde insbesondere von H. V. Regnault<sup>3)</sup> verfeinert. Das Schema einer Form, in der Regnault den Apparat verwendete, ist in Fig 152 dargestellt.

Zwei eiserne, oben offene vertikale Röhren  $AB$  und  $A'B'$  befinden sich in zwei Warmebädern.  $AB$  sei über Zimmertemperatur erhitzt,  $A'B'$  dagegen befinde sich auf Zimmertemperatur. Die beiden Röhren  $AB$  und  $A'B'$  sind oben und unten durch zwei horizontale Querröhren

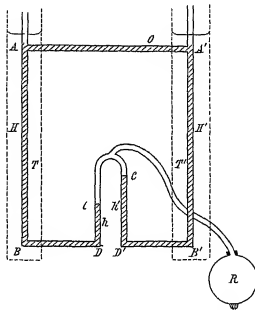
<sup>1)</sup> Bei Messungen mit Wasser ist der Apparat von Chappuis etwas modifiziert.

<sup>2)</sup> Dulong u. Petit, Ann. chim. phys. (2), 7, 113 (1817).

<sup>3)</sup> H. V. Regnault, Mem. Acad. Scienc. 21, 1847.

verbunden. Die untere ist in der Mitte unterbrochen, indem außerhalb der Temperaturbäder zwei vertikale Glasröhren angesetzt sind, die den Flüssigkeitsstand abzulesen gestatten. Die beiden Glasröhren sind oben vereinigt und führen zu einem Reservoir  $R$  mit Druckluft. Man füllt den Apparat  $z$   $B$  mit Quecksilber bis in die Röhre von  $A A'$  und gibt durch  $R$  einen solchen Luftdruck, daß das Quecksilber in den auf Zimmertemperatur befindlichen Glasröhren einen ablesbaren Stand erreicht. Befinden sich die Röhren  $AB$  und  $A'B'$  auf gleichen Tempe-

Fig. 152



ratur, so steht das Quecksilber in den beiden Glasröhren, in welchen derselbe Luftdruck herrscht, gleich hoch. Wird  $AB$  geheizt, so gibt man mittels  $R$  so viel Druck, daß das Quecksilber durch die Oeffnung  $o$  der oberen horizontalen Verbindungsrohre eben herauszuquellen beginnt. Es steht dann das Quecksilber in der linken Glasrohre (Fig. 152) tiefer, da das heiße Quecksilber von Schenkel  $AB$  spezifisch leichter ist. Man liest nach eingetretener Temperaturkonstanz sowohl die Höhe des Schenkels  $AB$  (nämlich  $H$ ) als die von  $A'B'$  ( $H'$ ), die wegen verschiedener Temperatur etwas von  $AB$  verschieden ist, und endlich die Höhen  $CD = h$  und  $C'D' = h'$  in den Glasröhren ab. Man hat es dann mit einem stationären Zustand in dem Apparat zu tun, wobei eine konstante Temperaturverteilung in dem oberen und unteren horizontalen Verbindungsrohr ohne nennenswerte Flüssigkeitsströmung durch ihn geegnetes

kleines Lumen ermöglicht wird. Nennen wir den bei  $A$  und  $A'$  herrschenden Atmosphärendruck  $p$ , den Luftdruck des Reservoirs und somit auch den bei  $C$  und  $C'$  dagegen  $P$ , so muß nach den hydrostatischen Grundgesetzen für das linke kommunizierende Rohrsystem  $AB, BD, D'C'$  die Gleichung gelten

$$p + H \delta = P + h \delta'',$$

wenn  $\delta$  und  $\delta''$  die Quecksilberdichten bei den Temperaturen des Schenkels  $AB$  und  $C'D$  sind. Für das rechte Rohrsystem  $A'B', B'D', D'C'$  gilt analog

$$p + H' \delta' = P + h' \delta'',$$

wobei wir die Temperaturen von  $CD$  und  $C'D'$  gleich annehmen.

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich weiter

$$H\delta - h\delta'' = H'\delta' - h'\delta'' \quad \text{bzw.} \quad H\delta - H'\delta' = \delta''(h - h')$$

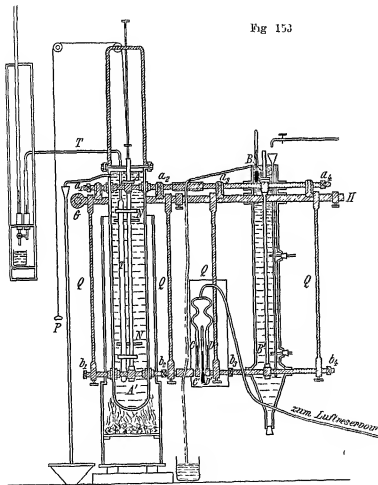
Setzt man die in der Nähe der Zimmertemperatur befindlichen Dichten  $\delta'$  und  $\delta''$  als bekannt, d. h. nach den früher geschilderten Methoden bestimmt voraus, so kann man aus den gemessenen Höhen  $H, H', h, h'$  die Dichte  $\delta$  bei höherer Temperatur ohne Kenntnis der Ausdehnung des Gefäßmaterials messen. Weiß man die Dichten und somit auch die Volumina von 1 g Substanz bei verschiedenen Temperaturen und Atmosphärendruck, so kann man die Isobare der Substanz konstruieren und somit auch die Werte des wahren thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\frac{1}{v_0} \left( \frac{dv}{d\Theta} \right)$ , bzw. des mittleren Ausdehnungskoeffizienten

$\frac{1}{v_0} \left( \frac{v_\Theta - v_0}{\Theta} \right)_p$  angeben. Die Details der Apparatur Regnaults gibt Fig. 153.

Die beiden eisernen Rohren  $AA'$  und  $BB'$  sind 150 cm lang und haben eine Bohrung von 1 cm Durchmesser.  $BB'$  befindet sich in einem Wasserbad,  $AA'$  in einem durch den Rührer  $NN$  bewegten Ölbad, dessen Temperatur durch das Luftthermometer  $TT$  gemessen wird. Der dem Ölbad zugewandte Teil der beiden horizontalen Verbindungsarme  $AB$  und  $A'B'$  wird von außen mit kaltem Wasser gekühlt. Der ganze Apparat war an einer starken Eisenstange  $GH$  aufgehängt, die an einem Ende um die in der Wand befestigte Achse  $G$  drehbar war, während sie in der Mitte und am anderen Ende durch zwei Justierschrauben gestützt wurde. Die Querrohre  $AB$  ruhte auf der Eisenstange  $GH$  mittels der vier Bionzeringe  $a_1, a_2, a_3, a_4$ , während die untere horizontale Querrohre  $A'B'$  an der Eisenstange  $GH$  mittels vier Eisenstäben  $QQQQ$  aufgehängt war. Der Eisenstab  $GH$  und somit auch die Rohre  $AB$  wird genau horizontal justiert und bleibt es auch während des ganzen Versuches. Ebenso werden auch die Teile der unteren hori-

horizontalen Querrohre, nämlich  $b_1b_2$  und  $b_3b_4$  durch Schrauben unter den Röhren  $Q$  genau horizontal justiert. Ist der Apparat angeheizt, so befindet sich aber  $b_1b_2$  tiefer als  $b_3b_4$ . Die Enttönnung zwischen den die Achse markierenden Kreuzen auf  $a_1b_1$ ,  $a_2b_2$  bzw.  $a_3b_3$ ,  $a_4b_4$  geben die Höhen  $H$  und  $H'$ . Die Messung wird mittels des Kathetometers ausgeführt.

Fig 153



geführt. In Fig 153 sieht man endlich noch die in die Eisentröbren eingeschraubten vertikalen Glasröhren  $C$  und  $D$ , die durch ein wegen verschiedener Ausdehnung der beiden Apparateile federndes Glas-T-Stück verbunden sind und zu dem Druckreservoir führen. Regnault hat noch mit einer zweiten Form dieses Apparates gearbeitet, betreffs der wir auf die Originalarbeit verweisen. — Er hat mit der geschiedenen Apparatur Messungen am Quecksilber zwischen Zimmertemperatur

und 300° vorgenommen. Verfeinert wurde seine Apparatur noch durch M Thiesen, K Scheel und H Diesselhorst<sup>1)</sup>, die nach dieser Methode die Ausdehnung des Wassers von 0 bis 100° C bestimmten, und durch H L Callendar und H Moß<sup>2)</sup>, die die Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 20° und 300° feststellten<sup>3)</sup>. In der folgenden Tab 57 sind einige Daten für die Dichten des Wassers nach Thiesen, Scheel und Diesselhorst gegeben, wobei die Dichte des Wassers bei 4° C genau gleich 1 gesetzt ist.

Tabelle 57

Temp	Dichte	Temp	Dichte
0	0,999868	18	0,998622
1	0,999927	20	0,998230
2	0,999968	25	0,997071
3	0,999992	30	0,995673
4	1,000000	40	0,99224
5	0,999992	50	0,98807
6	0,999968	60	0,98324
7	0,999929	70	0,97781
8	0,999876	80	0,97188
9	0,999805	90	0,96594
10	0,999727	100	0,95888
15	0,999126		

In Tab. 58 sind einige Dichtedaten für Quecksilber nach den Messungen von P Chappuis, l c, und denen von M Thiesen, K Scheel und Sell<sup>4)</sup> gegeben. Die Daten über 100° fußen auf den Messungen Regnaults, l c, und sind von Biich<sup>5)</sup> abgeleitet.

Vollständigere Tabellen betreffs der Wasser- und Quecksilberdichten bei 1 Atm Druck siehe bei Landolt-Boinstein-Roth<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> M Thiesen, K Scheel u H Diesselhorst, Abh Phys Techn Reichsanst. Bd III, 1—70 (1900), M Thiesen, ib Bd IV, 1—32 (1904), siehe auch M Thiesen, K Scheel u H Diesselhorst, ZS f Instak 20, 345—356 (1900).

<sup>2)</sup> H L Callendar u H Moß, Phil Trans A, 211, 1—32 (1912), siehe hierzu auch K Scheel u W Hense, Phil Mag (6), 23, 412—417 (1912), Verh d Phys Ges, 14, 139—144 (1912) und H L Callendar, Phil Mag (6), 23, 679 bis 683 (1912). Weitere musterhafte Präzisionsuntersuchungen über Dichte und thermische Ausdehnung von Äthylalkohol siehe bei N S Osborne, E C Mc Kelvy u H W Beattie, Bull Bur Stand 9, 327—468 (1913).

<sup>3)</sup> M Thiesen, K Scheel u Sell, Abh Phys Techn Reichsanst 2, 184 (1895).

<sup>4)</sup> Biich, Trav et Mem Bur Intern Poids et Mes 2, II, 1—27 (1883).

<sup>5)</sup> Landolt Boinstein Roth, Physik chem Tabellen, 4 Aufl, S 42—47.

Tabelle 58

Temp	Dichte	Temp	Dichte
-20	13,64499	90	13,3759
-10	13,62017	100	13,35181
$\mp$ 0	13,59545	130	13,2805
10	13,57079	160	13,2093
20	13,54622	200	13,1148
30	13,52171	230	13,0443
40	13,49728	260	12,9741
50	13,47290	300	12,8806
60	13,44859	330	12,8105
70	13,42431	360	12,7405
80	13,40012		

Will man die thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten bei hohen Drücken bestimmen, so kann man am besten mit den früher (S 494) geschilderten Apparaturen von E H Amagat oder von Bridgman Flüssigkeitsisobaren aufnehmen, aus denen ohne weiteres die wahren oder mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu errechnen sind.

Will man die thermische Ausdehnung der Flüssigkeiten bis zu möglichst hohen Temperaturen verfolgen, so kann man sich in erster Annäherung der Apparate von W Ramsay und S Young (S 472 ff) bedienen, bei denen jedoch die Dichten der Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen unter verschiedenen Drücken beobachtet werden. Nur wenn man die Kompressibilität der Flüssigkeiten unter den Versuchsumständen vernachlässigen kann, so ist die nach diesen Methoden beobachtete Dichteänderung durch den Wärmeeinfluß allein hervorgerufen. Bei Annäherung der Temperatur an die kritische wird man jedoch auf diese Weise nur einen sehr fehlerhaften Ausdehnungskoeffizienten beobachten.

Ein Apparat, mit dem man unter konstantem Druck von 10 Atm bis zu so hohen Temperaturen, bei denen der Flüssigkeitsdampfdruck 10 Atm noch nicht übersteigt, die thermische Ausdehnung der Flüssigkeiten beobachten kann, ist von G A Hin<sup>1)</sup> konstruiert worden. Man kann aber natürlich bei den hohen Temperaturen, bei denen man, um Verdampfung zu vermeiden, hohe Drücke anwenden muß, auch in der Weise verfahren, daß man bei konstanter Temperatur die Volumina einer und derselben Flüssigkeitsmenge bei verschiedenen Drücken beobachtet, d h eine Isotherme aufnimmt. Man wiederholt dies für eine

<sup>1)</sup> G A Hin, Ann chim phys (4), 10, 32 (1867), siehe auch die Abbildung dieses Apparates in Willner's Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd II, S 86.

Reihe von Temperaturen und extrapoliert die Kurven auf einen und denselben Druck, etwa von 1 Atm. Man erhält so die Flüssigkeitsvolumina bei verschiedenen Temperaturen und konstantem Druck von 1 Atm auch bei Temperaturen, bei denen der Flüssigkeitsdampfdruck 1-Atm beträchtlich übersteigt. In dieser Weise hat z. B. J. Meyer<sup>1)</sup> die Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten bis zu hohen Temperaturen verfolgt und eine einfache, hierzu geeignete Apparatur angegeben. Für sehr hohe Temperaturen (bis zu 1800 °C) und hohe Drücke (bis zu 2000 Atm) ist eine zur Untersuchung der thermischen Flüssigkeitsausdehnung geeignete Apparatur endlich von Th. des Coudres<sup>2)</sup> konstruiert worden.

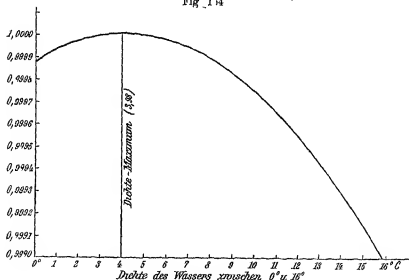
Eine für tiefe Temperaturen geeignete Apparatur zur Messung von thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten ist die von Kamerlingh Onnes (Fig. 181).

## Resultate

### Gewöhnlicher Druck

Was zunächst die thermische Ausdehnung der für Meßzwecke wichtigsten Flüssigkeit, des Wassers, anlangt, so zeigt bekanntlich das Wasser

Fig. 154



ein Dichtemaximum bei 4 °C (genauer bei 3,98 °). In Fig. 154 ist die Dichtekurve des Wassers bei 1 Atm. Druck zwischen 0 und 16 ° wieder gegeben.

Das Verhalten des Wassers ist ein durchaus abnormales, da die

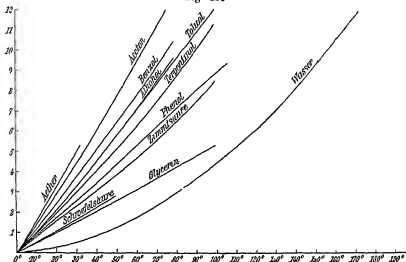
<sup>1)</sup> J. Meyer, *Neueste Fortschritte*, S. 278–301, Halle a. S., W. Knapp 1912.

<sup>2)</sup> Th. des Coudres, *Lehrb.* Bd. 62, 296–308 (1910), siehe auch W. Watson, *ib.* 63, 364–268 (1911).



übrigen Flüssigkeiten mit steigender Temperatur eine stetig abnehmende Dichte aufweisen. Wir haben schon wiederholt auf diese Anomalie des Wassers hingewiesen, die durch seine Polymerisation bedingt ist. Wir werden später sehen, daß sich die Wassermoleküle im flüssigen Zustand zu doppel- und mehrfachen Molekülen aneinanderlagern. Wenn wir uns vorstellen, daß zwei einfache Wassermoleküle einen kleineren Raum beanspruchen als ein Wasserdoppelmolekül und daß weiter die Poly-

Fig. 155



merisation mit steigender Temperatur abnimmt, so bekämpfen sich bei Temperaturerhöhung des Wassers zwei entgegengesetzte Einflüsse, nämlich die Volumabnahme infolge des Zerfalls der Wasserdoppelmoleküle und die Volumzunahme infolge des mit der Temperatur wachsenden Abstandes der Moleküle. Es muß daher die Dichtekurve mit steigender Temperatur ein Maximum aufweisen. Die genauere Diskussion dieser Verhältnisse gehört jedoch in die chemische Gleichgewichtslehre.

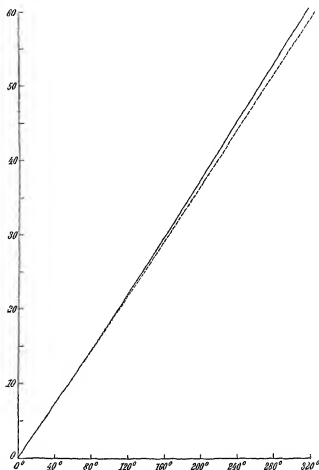
In Fig. 155<sup>1)</sup> sind sodann die ganzen Volumzunahmen verschiedener Flüssigkeiten bei Erwärmung von 0° auf die jeweilige Temperatur (Abszisse) in Hundertsteln des Volumens bei 0° eingetragen, wobei stets der Druck zu  $k = 1$  Atm. gesetzt werden kann.

Die Kurven in Fig. 155 stellen also Isobaren des Volumens (genauer Volumenzuwachses) verschiedener Flüssigkeiten dar. Man sieht, daß nur das Wasser ein Minimum der Volumkurve aufweist, während die Kurven der übrigen Flüssigkeiten regelmäßig ansteigen.<sup>2)</sup> Die Volumausdehnung

<sup>1)</sup> Fig. 155 aus F. Auerbach: Physik in graphischen Darstellungen, S. 96, 1 u. 2.

<sup>2)</sup> Die Wasserkurve oberhalb des Siedepunktes ist bei größeren Drücken oder zum Teil im überhitzten Zustand aufgenommen, doch können hier die Werte wegen

der zweiten wichtigen Eigenschaft des Quecksilbers, die bis zu relativ hohen Temperaturen fast geradlinig erfolgt, zeigt für 1 Atm Druck Fig 156

Fig 156 <sup>1)</sup>

Hier sind die ganzen Volumenausdehnungen des Quecksilbers zwischen 0° und  $\Theta$  in Tausendsteln des Volumens bei 0° als Ordinaten

der noch geringen Kompressibilität des Wassers gleich denen bei 1 Atm gesetzt werden. Betreffs der Dichtewerte des Wassers zwischen 100 und 320° siehe insbesondere die Arbeiten von W Ramsay u S Young, Phil Trans A, **183**, 108 (1893), I J Waterston, Phil Mag (4), **26**, 116 (1863) und G A Hin, Ann chim phys (4), **10**, 32 (1867), sowie Landolt-Börnstein Roth, S 44, betreffs der Dichten des unterkühlten Wassers (bis -10°) die Arbeiten von Pierre, Ann chim phys (3), **15**, 327 (1846) und Weidner, Ann d Phys (2), **129**, 300 (1860).

<sup>1)</sup> Fig 156 aus F Auerbach, Physik in graphischen Darstellungen, S 96, 3

aufgetragen. Man hat es wieder mit einer Volumisobarie zu tun. Die punktierte Linie der genauen Proportionalität kann natürlich nur mit Hilfe des idealen Gasthermometers gewonnen werden. Sie gibt die Volumenausdehnung an, die das Quecksilber bei den als Abszissen verzeichneten Gasthermometertemperaturen zeigen würde, wenn seine Ausdehnung pro Grad im ganzen Temperaturgebiet konstant gleich der mittleren Ausdehnung pro Grad zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  wäre<sup>1)</sup>.

Für eine Reihe von Flüssigkeiten sind mittlere thermische Ausdehnungskoeffizienten bis in die Nähe der kritischen Temperatur (bis  $200^{\circ}$ ), wie erwähnt, von J. Meyer<sup>2)</sup> bestimmt worden.

Bei sehr tiefen Temperaturen (bis zu  $-190^{\circ}\text{C}$ ) sind Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten von F. Köber<sup>3)</sup> nach der dilatometrischen Methode gemessen worden.

Endlich wollen wir noch erwähnen, daß Ausdehnungskoeffizienten von verflüssigten Gasen von Thilorier<sup>4)</sup>, Ch. Dion<sup>5)</sup>, E. Andriéeff<sup>6)</sup> u. a. gemessen wurden. In der folgenden Tabelle 59 sind einige mittlere Ausdehnungskoeffizienten  $\sigma_m = \frac{1}{v_0} \frac{v_{\theta_2} - v_{\theta_1}}{\theta_2 - \theta_1}$  von ver-

flüssigten Gasen nach E. Andriéeff mitgeteilt, die wegen der nötigen Korrekturen nicht allzu genau sind und sich auf keinen konstanten Druck beziehen, da Andriéeff die Flüssigkeitsdichten unter dem Druck der gesättigten Dämpfe bestimmte. Immerhin ist aus Tab. 59 die interessante Tatsache zu entnehmen, daß flüssige Kohlensäure und flüssiges Stickoxydul Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, die beträchtlich größer als die der idealen Gase (0,00367) sind.

Tabelle 59

Mittlere Ausdehnungskoeffizienten der verflüssigten Gase

Zwischen den Temperaturen	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
— 10 und — 5°	0,00190	0,00190	0,00475	—
— 5 „ 0°	0,00194	0,00200	0,00492	0,00128
0 „ 5°	0,00198	0,00210	0,00540	0,00422
1 „ 10°	0,00202	0,00220	0,00629	0,00484
10 „ 15°	0,00206	0,00230	0,00769	0,00656
15 „ 20°	0,00210	0,00240	0,00975	0,00872

<sup>1)</sup> Die punktierte Linie von Fig. 156 soll erst von  $100^{\circ}$  abzweigen.

<sup>2)</sup> J. Meyer, Neunst. Festschrift, S. 298.

<sup>3)</sup> F. Köber, Ann. d. Phys. (4), **37**, 1014–1045 (1912).

<sup>4)</sup> Thilorier, Ann. chim. phys. (2), **60**, 427 (1835).

<sup>5)</sup> Ch. Dion, Ann. chim. phys. (3), **56**, 1 (1859).

<sup>6)</sup> E. Andriéeff, Ann. chim. phys. (3), **56**, 917 (1859), Laeb. Ann. **110**, 1 (1858).

Einige neuere Daten über mittlere Ausdehnungskoeffizienten von flüssigen Gasen sind in Tab 60 nach Landolt-Boinstein-Roth vereinigt.

Da die Theorie des flüssigen Aggregatzustandes noch sehr im argen liegt, begnügt man sich meistens damit, eine empirische Volumtemperaturgleichung der Form

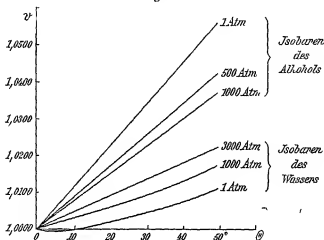
$$v = v_0 [1 + a \theta + b \theta^2 + c \theta^3 + \dots]$$

für ein großes oder kleineres Temperaturintervall aufzustellen, deren Konstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  experimentell ermittelt werden. Eine Sammlung solcher Formeln und ihrer Konstanten für die thermische Ausdehnung verschiedener Flüssigkeiten ist in Landolt-Boinstein-Roth<sup>1)</sup> zu finden.

### Hoher Druck

Bei Besprechung der thermischen Ausdehnung von Flüssigkeiten unter hohen Drucken empfiehlt es sich, das Wasser als eine abnormale Flüssigkeit erst nach den übrigen Flüssigkeiten zu betrachten.

Fig 157



In Fig 157 sind die Volumisobaren des Alkohols nach Daten Amagats für die drei Drücke 1, 500 und 1000 Atm zwischen 0 und 50° eingezeichnet<sup>2)</sup>.

In dieser Figur beziehen sich die drei Isobaren des Alkohols auf ein und dieselbe Flüssigkeitsmenge. Für jede Isobare ist aber das Volumen der Flüssigkeit bei 0° gleich 1 gesetzt, d. h. die Volummaße sind für die verschiedenen Isobaren verschieden. Es interessieren uns

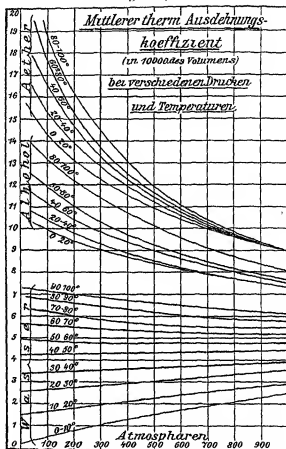
<sup>1)</sup> Landolt-Boinstein-Roth, Physik-chem. Tabellen, 4. Aufl., S. 344–349.

<sup>2)</sup> Fig. 157 nach G. Timmian, Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, S. 30, Leipzig, J. A. Barth 1907.

Tabelle 60

Substanz	Temp-Intervall	Ausdehnungskoeffizient	Literaturstelle
—	—	$\alpha_m = \frac{1}{v_0} \frac{v\theta - v_0}{\theta}$	—
Ammoniak	— 50 bis 0°	0,00193	A Lange, ZS f d gesamte Kalte-Ind 5 39 (1898)
"	0 bis + 50°	0,00271	A Lange, " " " "
"	+ 50 bis 100°	0,00470	A Lange, " " " "
Schweflige Säure	— 50 bis 0°	0,00170	A Lange, ZS f angew Chem 1899, 273 300
"	0 bis + 50°	0,00215	A Lange, " " " "
"	+ 50 bis 100°	0,00335	A Lange, " " " "
Kohlensäure	— 50 bis 0°	0,00495	U Behn Ann d Phys (4) 3, 723 (1900)
"	0 bis 20°	0,00991	U Behn, " " " "
—	—	$\alpha_m = \frac{\lambda}{v\theta_1} \frac{v\theta_2 - v\theta_1}{\theta_2 - \theta_1}$	
Sauerstoff	— 205 bis — 184°	0,00985	E G C Baly u F G Donnan, J Chem Soc 907 (1912)
Stickstoff	— 205 bis — 184°	0,00558	" " " " "
Kohlenoxyd	— 205 bis — 184°	0,00491	" " " " "
Argon	— 189 bis — 183°	0,00474	" " " " "

aber nicht die absoluten Volumina, sondern nur die relativen Volumenzunahmen gegen das Volumen bei  $0^\circ$  durch Erwärmung der Flüssigkeiten auf die als Abszisse verzeichnete Celsius-temperatur. Mit anderen Worten interessiert nun bei den verschiedenen Isobaren die Beantwortung der Frage, wie groß das Volumen der Flüssigkeitsmenge bei der

Fig 158<sup>1)</sup>

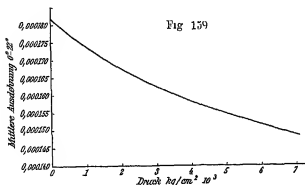
Temperatur  $\Theta$  und dem Druck der herausgegriffenen Isobare ist, wenn man das Flüssigkeitsvolumen bei  $0^\circ$  und dem Druck der Isobare gleich 1 setzt. Es gibt dann die Zeichnungsweise von Fig 157 ein übersichtliches Bild der thermischen Ausdehnung bei verschiedenen Drucken. Man erkennt aus Fig 157, daß, je höher der Druck einer Isobare ist, die thermische Ausdehnung um so geringer wird.

In Fig 158 sind ebenfalls nach Daten Amagats für Alkohol

<sup>1)</sup> Fig 158 aus F. Auerbach, Physik in graphischen Darstellungen, S. 97, 1.

und Aether die Isothermen der mittleren Ausdehnungskoeffizienten von 0 bis 1000 Atm und für Temperaturintervalle von je 10 Graden zwischen 0 und 100° eingetragen. Die Ordinaten sind die Größen  $10^4 \frac{1}{v_{\theta_1}} \frac{v_{\theta_2} - v_{\theta_1}}{\theta_2 - \theta_1}$ , wobei für jeden Punkt der Kurven die Volumina  $v_{\theta_2}$  und  $v_{\theta_1}$  unter dem zu seiner Abszisse gehörenden Druck beobachtet wurden und die zugehörigen Temperaturen  $\theta_2$  und  $\theta_1$  neben jeder Kurve verzeichnet sind. Zu beachten ist, daß nicht durch die Größe  $v_0$  (0° C) bei dem Beobachtungsdruck, sondern durch die Größe  $v_{\theta_1}$  bei dem Beobachtungsdruck dividiert wird.

Man sieht, daß mit zunehmendem Druck die Ausdehnungskoeffizienten abnehmen und die der verschiedenen Temperaturintervalle sich einander immer mehr nähern und beim Aether bei hohen Druckweiten von der Temperatur und vom Druck ganz unabhängig werden. Analog verlaufen die Kurven der übrigen von Amagat untersuchten normalen Flüssigkeiten. Das gleiche Bild der Abnahme der Ausdehnungskoeffizienten mit dem Druck zeigt die von P W Bridgman<sup>1)</sup> bis zu



Drucken von 6000  $\text{kg/qcm}$  aufgenommene Isotherme der mittleren Ausdehnungskoeffizienten von Quecksilber zwischen 0 und 22°

$$\sigma_m = \frac{1}{t_0} \frac{t_{22} - t_0}{22}$$

in Fig 159

Einen Einblick in die kompliziertere thermische Ausdehnung des Wassers bei verschiedenen Drucken erhält man durch die folgenden Diagramme. In Fig 160 sind zunächst einige Volumisobaren des Wassers zwischen 0 und 40° und Drucken von 1 bis 3000 Atm nach Daten Amagats von G Tammann<sup>2)</sup> eingezeichnet.

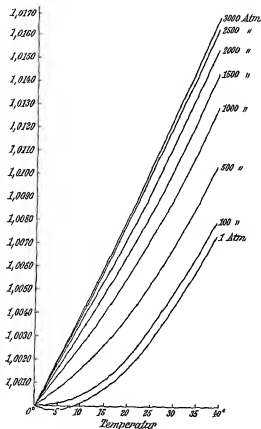
<sup>1)</sup> P W Bridgman, Proc Amer Acad 47, 382 (1911)

<sup>2)</sup> G Tammann, Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Losangen, S 4, Hamburg u Leipzig, L Voß 1907

Wieder sind die Volumina einer und derselben Flüssigkeitsmenge bei 0° und verschiedenen Drucken stets gleich 1 gesetzt. Man nennt solche Isobaren auch reduzierte Isobaren.

Dasselbe, nur weniger ausführliche Bild gewahrt auch Fig. 157. Man sieht, daß umgekehrt, wie bei den übrigen Flüssigkeiten, die

Fig. 160



thermische Ausdehnung bei Wasser in dem gezeichneten Temperaturintervall um so größer ist, je größer der Druck wird. Mit steigender Temperatur werden die Verhältnisse aber normal, wie die ebenfalls von G. Tamman entworfene Fig. 161 zeigt.

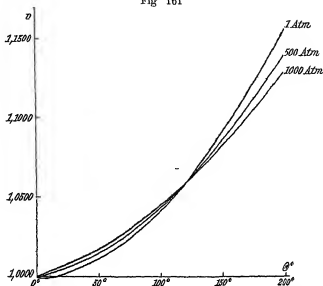
Man sieht, daß sich die reduzierten Volumisobaren des Wassers bei 125° schneiden und daß oberhalb dieser Temperatur in normaler Weise bei höherem Druck die kleinere thermische Ausdehnung vorhanden ist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Unterhalb 0°, d. h. im unterkühlten Zustand verlaufen die bei 0° sich schneidenden Kurven von Fig. 160 in umgekehrter Weise als oberhalb 0°, die Iso-



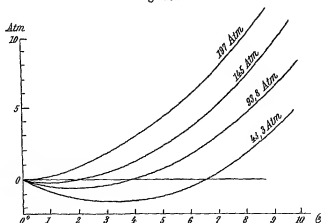
Sehr interessant ist der Einfluß des Druckes auf die Lage des Dichtemaximums des Wassers. Man kann diesen Einfluß anschaulich aus Fig 162 nach Daten Amagats<sup>1)</sup> eisehen

Fig 161



Amagat beobachtete die Drucke, die bei verschiedenen Temperaturen nötig sind, um eine konstante Wassermenge, die bei 0° ein

Fig 162



bei höheren Drücke unterhalb derjenigen niedriger Drücke. Vgl hierzu G. Tamman, l. c. S. 21, Fig. 6 und insbesondere W. P. Bridgman, ZS. f. anorg. Chem. 77, 387 (Fig. 8), 1912.

<sup>1)</sup> E. H. Amagat, C. R. 116, 946 (1893).

Volumen  $v_0$  unter dem Druck  $p_0$  erfüllt, konstant in diesem Volumen zu erhalten. Bei Temperaturerhöhung vermindert sich zunächst dieser Druck  $p_0$  bis zur Erreichung des Dichtemaximums, dann steigt er. Die Lage des Druckminimums gibt also die Lage des Dichtemaximums an.

Geht man von einer größeren Wassermenge aus, die bei  $0^\circ$  in dem Volumen  $v_0$  enthalten ist, so ist natürlich auch der Druck  $p_0$  ein größerer. In Fig 162 sind nun einige von Amagat beobachtete Kurven<sup>1)</sup> eingetragen, für die der Anfangsdruck  $p_0$  beigeschrieben ist. Die Kurven sind alle derart zusammengeschoben, daß der Anfangsdruck für alle Kurven mit 0 bezeichnet ist. Aus den Kurven sind also direkt nur die Druckänderungen gegen  $p_0$  abzulesen, während die absoluten Drücke durch Addition von  $p_0$  zu ihnen erhalten werden. Es ergibt sich, daß eine Druckerhöhung um 1 Atm die Temperatur des Dichtemaximums um 0,02170 erniedrigt.

Die Isothermen der mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Wassers sind in der Fig 158 veranschaulicht. In Fig 158 sind als Abszissen die Drücke  $p$  und als Ordinaten die mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\sigma_m = \left( \frac{1}{v_{\theta_1}} \frac{v_{\theta_2} - v_{\theta_1}}{\theta_2 - \theta_1} \right) p$$

eingetragen. Man sieht, daß oberhalb  $50^\circ$  die Ausdehnungskoeffizienten des Wassers wie bei allen normalen Flüssigkeiten mit wachsendem Druck abnehmen, daß bei  $40-50^\circ$  der Ausdehnungskoeffizient vom Druck so gut wie unabhängig ist, und daß endlich unter  $40^\circ$  die Ausdehnungskoeffizienten des Wassers mit steigendem Druck in abnormaler Weise wachsen.

Von W. P. Bridgman<sup>2)</sup> ist ergänzend gezeigt worden, daß mit weiter zunehmendem Druck die Ausdehnungskoeffizienten des Wassers in dem unter  $40^\circ$  gelegenen Gebiete bis zu einem Maximum ansteigen, um dann in normaler Weise bei wachsendem Druck zu fallen. In Fig 163<sup>3)</sup> sind endlich die Isobaren dieser erwähnten mittleren Ausdehnungskoeffizienten nach den Daten Amagats aufgezeichnet.

Als zugehörige Temperaturen (Abszissen) sind stets die oberen Temperaturen des Intervalles, für welches  $\sigma_m$  gilt, eingezeichnet, während die untere Temperatur aus ihr durch Subtraktion von  $10^\circ$  erhalten wird. Man sieht, daß sich die Isobaren bei ca  $50^\circ$  schneiden, wo der Ausdehnungskoeffizient vom Druck unabhängig ist, weiter, daß unter-

<sup>1)</sup> Eine genauere Figur siehe bei E. H. Amagat, *Ann. chim. phys.* (6), **29**, 562 (1893).

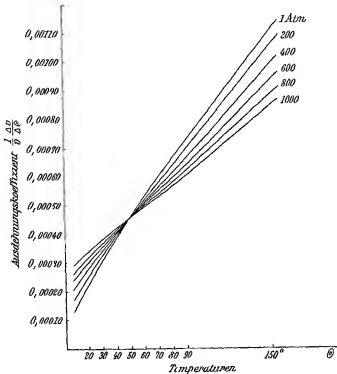
<sup>2)</sup> W. P. Bridgman, *Zs. f. anorg. Chem.* **77**, 390 (Fig. 6), 1912.

<sup>3)</sup> Fig. 163 nach G. Tammann, *loc. cit.*

halb ca 50° bei größeren Drucken, oberhalb 50° bei kleineren Drucken die stärkere Ausdehnung zu finden ist

Bezüglich des thermischen Druckkoeffizienten der Flüssigkeiten verweisen wir nur darauf, daß er bei allen drei Aggregatzuständen

Fig 168



mit dem Kompressibilitäts- und thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch eine Gleichung verknüpft ist, welche seine Berechnung aus den anderen beiden Koeffizienten gestattet<sup>1)</sup>

#### 4. Die spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten.

Wie bei den Gasen haben wir auch bei den Flüssigkeiten zwischen wahren spezifischen Wärmen und mittleren spezifischen Wärmen zu unterscheiden

##### a) Wahre spezifische Wärmen der Flüssigkeiten

Von den wahren spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten wollen wir uns zunächst der für gewöhnlich allein direkt beobachteten spezifischen

<sup>1)</sup> Vgl hierzu Anm 2 auf S 424 und O D Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd I, S 559

Wärme bei konstantem Druck  $c_p$  zuzuwenden. Während nämlich bei Gasen auch die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen direkt beobachtet werden, da hierbei mäßige Temperatursteigerungen der Gase nur mit mäßigen Druckerhöhungen verknüpft sind, sind die Größen  $c_p$  bei Flüssigkeiten nur sehr schwer einer direkten Beobachtung zugänglich, da schon geringe Temperatursteigerungen der Flüssigkeiten bei konstantem Volumen große Drucksteigerungen hervorrufen.

### $c_p$ bei gewöhnlichem Druck

Wir wollen zunächst einmal die wichtigsten Methoden zur direkten Bestimmung von  $c_p$  bei gewöhnlichem Druck und auch bei leicht zugänglichen Temperaturen betrachten, wobei wir zunächst hauptsächlich die für die Kalorimetrie wichtigste Flüssigkeit, das Wasser, ins Auge fassen. Die Bestimmung der spezifischen Wärmen des Wassers in ihrer Temperaturabhängigkeit ist gleichzeitig aufs engste verknüpft mit der genauen Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents. Die Methoden zur Bestimmung von  $c_p$  der Flüssigkeiten können wir in mechanische, elektrische und chemische Methoden gliedern, je nachdem, ob die zur Erwärmung der Flüssigkeit dienende Wärmeenergie aus mechanischer, elektrischer oder chemischer Energie gewonnen wird.

### Mechanische Methoden

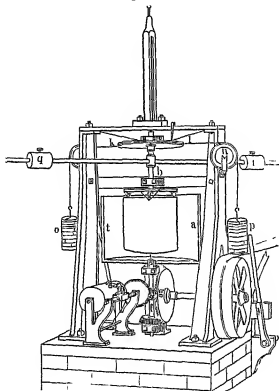
Die mechanischen Methoden sind wohl ausschließlich nur zur Bestimmung der spezifischen Wärmen des Wassers und gleichzeitig zu der des mechanischen Wärmeäquivalents verwendet worden, während andere Flüssigkeiten nach den einfacheren weiter unten erwähnten Methoden untersucht werden. Bei den mechanischen Methoden wird diejenige in eine genau gewogene Wassermenge hineingesteckte mechanische Energie direkt gemessen, die zur Erwärmung des Wassers um  $1^\circ$  bei Verwandlung in Reibungswärme ausreichend ist. Man kann auf diese Weise sowohl den Temperaturgang der spezifischen Wärme des Wassers als das mechanische Wärmeäquivalent bestimmen. Der erste, der hierbei gehörige genauere Versuche angestellt hat, ist der schon vielfach genannte geniale Experimentator J. P. Joule<sup>1)</sup>. Seine Versuche sind jedoch, so genau sie auch ausgeführt wurden, nach dem heutigen Stand der Messtechnik nicht als noch jetzt gültige Präzisionsversuche anzusprechen, da der thermometrische Teil zur Zeit Joules nicht genau durchgeführt werden konnte. Meistehafte, außerordentlich genaue

<sup>1)</sup> J. P. Joule Phil. Mag. (3), 31, 173 (1847), Phil. Trans. 140, 61 (1850), Phil. Trans. 169, 865 (1878). Vgl. auch J. P. Joule, Abhandlungen über das mechanische Wärmeäquivalent, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1872.

Reibungsversuche führte H A Rowland<sup>1)</sup> (1848—1901) aus, dessen Apparat in ihrem Grundgedanken auf einer von G A Hirn<sup>2)</sup> geäußerten Idee beruhte. Die Apparat Rowlands ist in Fig 164 dargestellt.

In der Mitte der Fig 164 sieht man das Kalorimeter, das vermittels des Schaftes  $ab$  an einem starken, tordierbaren Draht frei be-

Fig 164

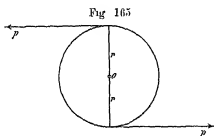


weglich aufgehängt ist. Das Kalorimeter, das von einem Wassermantel  $at$  umgeben ist, ist mit einer genau bekannten Wassermenge (ca 8,4 kg) gefüllt und enthält einen komplizierten Schaufelrührer, der das ganze Kalorimetervolumen bestreicht und das Wasser in regelmäßige Bewegung versetzen kann, wobei die Flüssigkeit große Reibungswiderstände zu überwinden hat. Durch eine Reihe von Flügeln nämlich, die an der inneren Kalorimeterwandung fixiert sind und zwischen die die Schaufeln des

<sup>1)</sup> H A Rowland, Proc Amer Acad 15, 75 (1879/80), siehe auch H A Rowland, Collected Physical Papers, S 343—469, Baltimore, John Hopkins Press 1902.

<sup>2)</sup> G A Hirn, Theorie Mécanique de la Chaleur, 3. Aufl. S. 92, Paris 1875/76.

Rührers mit nur geringen Zwischenräumen, zwischen denen das Wasser hindurchgezwungen wird, passen, wird der Reibungswiderstand beträchtlich groß gemacht. Der Rührer wird vermittels der unten in das Kalorimeter eingeführten Achse  $ef$  in Rotation versetzt. Die Bewegung des von einer Dampfmaschine angetriebenen Rades  $q$  wird vermittels des Zahnrades  $f$  auf die Achse  $ef$  übertragen. Die Zahl der Umdrehungen des Rührers wird mit Hilfe eines Chronographen registriert, der durch eine Schraube ohne Ende, die auf  $ef$  sichtbar ist, mit dem Apparat in Verbindung steht. Die in das Kalorimeterwasser gesteckte mechanische Arbeit wird nun nach einer Idee Huns folgendermaßen festgestellt. Der Aufhangeschiff  $ab$  des Kalorimeters trägt ein genau kreisrundes Rad  $kl$ , auf dessen Peripherie die zwei gleichen Gewichte  $o$  und  $p$  vermittels Schnüren, die über die Rollen  $n$  führen, ziehend zu wirken



suchen. Nennen wir die beiden Gewichte zusammen  $2p$  und den Halbmesser des Rades  $kl$  weiter  $r$ , so ist das Moment des in Fig. 165 dargestellten Kräftepaares gleich  $2pr$ .

Man wählt nun die Gewichte  $p$  so, daß das Kalorimeter bei einer bestimmten Umdrehungsgeschwindigkeit des Schaufelrührers (200–250 Touren pro Minute), der durch die reibende Flüssigkeit das Kalorimeter in entgegengesetzter Richtung als die Gewichte zu ziehen sucht, in Ruhe bleibt. In diesem Falle übt die Reibung im Kalorimeter die gleiche Wirkung wie das Kräftepaar  $2pr$  aus. Die Arbeit dieses Kräftepaares bei einer Umdrehung ist  $2pr \cdot 2\pi$  und bei  $n$  durch den Chronographen registrierten Umdrehungen  $4\pi nr$ . Dieses ist die bei  $n$  Umdrehungen in den Apparat gesteckte mechanische Energie, wobei noch wegen der Torsionskraft des um einen bestimmten Winkel gedrehten Aufhangeschiffes zu korrigieren ist<sup>1)</sup>. Die genannte Energie wird zur Temperaturerhöhung des Wassers und des Kalorimeters verwendet, dessen Wassergehalt  $w$  natürlich bekannt sein muß. Die Temperaturerhöhung des Wassers infolge der Reibungswärme beobachtete Rowland mit Hilfe eines Quecksilberthermometers, das in der Nähe der Achse in das Kalorimeter tauchte. Das Thermometer wurde von Rowland auf das Luftthermometer und die absolute Temperaturskala zurückgeführt. Je schneller

<sup>1)</sup> Die Theorie des Versuches ist die analoge, wie die des Bremsdynamometers. Zur Bestimmung der Torsionskorrektur ist noch ein langer Arm mit verschiebbaren Gewichten  $q$  und  $v$  an dem Schiff  $ab$  befestigt, mit dem Variationen des Trägheitsmomentes des aufgehängten Kalorimeters vorgenommen werden können.

eine bestimmte Temperatursteigerung durchgeführt wird, um so kleiner sind natürlich die notwendigen anzubringenden Korrekturen, wegen der Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung<sup>1)</sup> Rowland arbeitete mit Wasser zwischen 5° und 40° C und beobachtete stets unter Berücksichtigung aller nötigen Korrekturen die zur Erzielung kleiner Temperaturerhöhungen nötigen Mengen von mechanischer Energie. Die Resultate Rowlands sind nun in Tab 61 verzeichnet.

Tabelle 61

Temp	Eig	Temp	Eig	Temp	Eig	Temp	Eig
5°	4,212 10 <sup>7</sup>	18°	4,194 10 <sup>7</sup>	31°	4,177 10 <sup>7</sup>	39°	4,170 10 <sup>7</sup>
6	4,209	14	4,192	22	4,176	30	4,171
7	4,207	15	4,189	24	4,175	31	4,171
8	4,204	16	4,187	24	4,174	32	4,171
9	4,202	17	4,185	24	4,173	33	4,172
10	4,200	18	4,183	26	4,172	34	4,172
11	4,198	19	4,181	27	4,171	35	4,173
12	4,196	20	4,179	28	4,171	36	4,173

In der ersten Kolonne sind die Temperaturen  $\Theta$ , in der zweiten die Eigs verzeichnet, die zur Erwärmung von 1 g Wasser von  $\Theta - 0,5^\circ$  auf  $\Theta + 0,5^\circ$ , d h um 1° nötig sind (W S Day<sup>2)</sup> verglich die Rowlandschen Thermometer mit der Paisei Wasserstoffskala, W Waidner und F Malloiy<sup>3)</sup> mit der Paisei Stickstoffskala. Die thermometrisch korrigierten Zahlen sind in Tab 62 verzeichnet.

Tabelle 62

Temperatur	Rowland Luftthermometer	Berechnet von Day Wasserstoff- thermometer	Berechnet von Waidner und Malloiy Stickstoffthermometer
6°	4,209 10 <sup>7</sup>	4,204 10 <sup>7</sup>	—
10	4,200	4,196	4,195 10 <sup>7</sup>
15	4,189	4,188	4,187
20	4,179	4,181	4,181
25	4,173	4,176	4,176
30	4,171	4,174	4,175
35	4,173	4,174	4,177

<sup>1)</sup> Siehe betreffs dieser die Ausführungen in dem Abschnitt über spezifische Wärmen fester Körper, sowie den Artikel H v Steinweiss über Kalometrie in Stahls Handb der Arbeitsmethoden in der anorgan. Chemie, Bd III, 1, S 618—625

<sup>2)</sup> W S Day, Phil Mag (5), 44, 169 (1897), 46, 1 (1898)

<sup>3)</sup> W Waidner u F Malloiy, Phil Mag (5), 44, 165 (1897), Phys Rev 8, 193 (1899)

Endlich sind noch in Tab 63 die spezifischen Wärmen verzeichnet, die sich ergeben, wenn man die bei  $15^{\circ}$  als Einheit, als Kalorie, annimmt. Man hat zu diesem Zwecke die Zahlen Rowlands in Eig durch  $4,189 \cdot 10^7$ , die Zahlen Days durch  $4,188 \cdot 10^7$  zu dividieren.

Tabelle 63

Temperatur	Rowland	Korrigiert von Day
$5^{\circ}$	1,0056	1,0042
10	1,0026	1,0019
15	1,0000	1,0000
20	0,9977	0,9983
25	0,9963	0,9972
30	0,9958	0,9967
35	0,9963	0,9969
Temperatur des Minimums von $c_p$		
	$29^{\circ}$	$32^{\circ}$

Die korrigierten Zahlen Rowlands dürften eine Genauigkeit von ca 0,1% haben. Es ergibt sich aus ihnen, daß die spezifische Wärme des Wassers bis zu ca  $30^{\circ}$  mit steigender Temperatur sich vermindert, um von da mit wachsender Temperatur wieder zu steigen.

Ebenfalls auf mechanischem Wege, jedoch nur für den Temperaturbereich  $10-13^{\circ}$ , bestimmte C. Miculescu<sup>1)</sup>, wie bereits S 68 erwähnt, die spezifischen Wärmen des Wassers.

### Elektrische Methoden

Man kann auch den Flüssigkeiten zur Bestimmung ihrer spezifischen Wärmen statt mechanischer Energie elektrische Energie zuführen, indem man einen metallischen Leiter (Draht) in der Flüssigkeit isoliert ausspannt und elektrischen Strom durch diesen gehen läßt. Die entstehende Joulesche Wärme dient dann zur Temperaturerhöhung der Flüssigkeit. Ist die Flüssigkeit Wasser, so kann diese elektrische Methode offenbar gleich der vorausgehenden dazu dienen, um wieder die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des Wassers sowie das mechanische Wärmeäquivalent zu bestimmen. Die elektrische Methode dürfte genauer sein als die mechanische und ist jedenfalls in der Ausführung viel bequemer. Eine Voraussetzung dieser Methode ist jedoch die, daß man die in den Apparat geschickte elektrische Energie in mechanischer Energie ausdrücken kann. Die elektrische Energie wird

<sup>1)</sup> C. Miculescu, J de phys. (3), 1, 104—120 (1892), Ann chim phys (6), 27, 202—288 (1892), siehe auch noch J. R. Roebuck, Phys. Rev. (2), 2, 79—94 (1913).

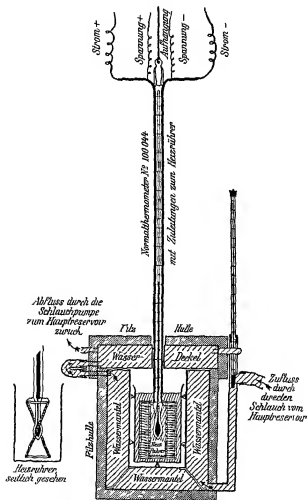


nun in sehr genauer Weise in Voltampere gemessen. Wir müssen uns hierzu kurz ins Gedächtnis rufen, wie die Einheiten von Stromstärke, Spannung und Widerstand im elektromagnetischen Maßsystem definiert sind. Die Stromstärke 1 ist im elektromagnetischen System bekanntlich gegeben durch die Stärke desjenigen Stromes, der einen metallischen Kreisring vom Radius 1 cm durchfließend auf einen im Mittelpunkt des Ringes befindlichen Magnetpol von der Stärke 1 (CGS-System) die Kraft  $2\pi$  Dynen ausübt. Man kann bekanntlich  $z$  B mit Hilfe einer Tangentenbussole allem durch Messung der Windungszahl, des Halbmessers, des Ausschlagwinkels und der Horizontalintensität des Erdmagnetismus die Stromstärke im elektromagnetischen Maß feststellen. Schickt man einen elektromagnetisch gemessenen Strom durch ein Silbervoltameter, so kann man auch die von ihm pro Sekunde abgeschiedene Silbermenge feststellen und bei künftigen Strommessungen dann in höchst bequemer Weise auf voltametrische Messungen zurückgehen. Den zehnten Teil der elektromagnetischen Stromstärke 1 nennt man bekanntlich 1 Ampere. Dieser Strom scheidet pro Sekunde 1,11800 mg Silber ab. Wie jede Messung, so ist auch die der elektromagnetischen Stromstärkeinheit mit Fehlern behaftet, die durch fortschreitende Meßtechnik verkleinert werden können. — Die Spannungseinheit oder Einheit der Potentialdifferenz im elektromagnetischen Maße ist bekanntlich definiert durch die Potentialdifferenz zweier Leiterpunkte, zwischen denen fließend der Strom 1 die Arbeit 1 Erg pro Sekunde zu leisten vermag. Die  $10^8$ -fache Potentialdifferenz nennt man 1 Volt. Es läßt sich nun leicht zeigen<sup>1)</sup>, daß man, fußend auf diesen beiden Definitionen und dem Jouleschen Gesetz, mit Hilfe der Induktionserscheinungen absolute Widerstandsmessungen durchführen kann, die  $z$  B (Webers Induktor) nur auf Messungen von Flächen, magnetischen Feldstärken und elektromagnetischen Stromstärken (ballistisches Galvanometer) basieren. Man kann so die absolute elektromagnetische Widerstandseinheit, die ein Leiter aufweist, der bei der Potentialdifferenz 1 einen Strom von der Stärke 1 durchläßt, herstellen und ebenso nach bekannten Methoden (Wheatstonesche Brücke) die praktische Einheit, das Ohm, welches  $10^9$  elektromagnetische Einheiten beträgt und gleich dem Widerstand einer Quecksilbersäule von  $0^\circ$ , überall gleichen Querschnitt, 14,4521 g Masse und 106,300 cm Länge ist, verwirklichen. Hat man die bequem praktisch verwertbaren Einheiten, Ampere und Ohm, so kann man auch die Spannungen von Normalelementen (Clark- und Weston-Elementen) genau feststellen und so alle uns hier interessierenden elektrischen Messungen im CGS-System vornehmen. Die Arbeit von 1 Voltampere ist nach den

<sup>1)</sup> Siehe hierüber  $z$  B O D Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd IV, 2, I S 23 f.

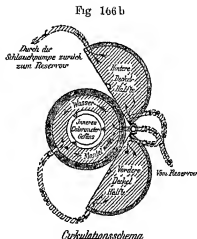
gegebenen Definitionen nun gleich  $10^3 \cdot 10^{-1} = 10^2$  Erg. Dieser Wert für das mechanische Äquivalent der elektrischen Energie ist aber natürlich nur soweit richtig, als es gelingt, die praktischen Meßstandards den zugrundeliegenden Definitionen zu nähern, bzw. die theoretisch ge-

Fig. 166 a



wählten Meßeinheiten praktisch zu verwirklichen. Nun ist jedenfalls die Genauigkeit der elektrischen Messungen eine sehr weitreichende, so daß wir auch für sehr genaue Messungen die Gleichung  $\text{Voltampere} = 10^7 \text{ Erg}$  als völlig richtig annehmen können. Jedenfalls ist die elektrische Methode zur Messung spezifischer Wärmen heute die genaueste und modernste von denen, die für Flüssigkeiten in Anwendung kommen.

Wir haben nun die elektrischen Methoden zur Bestimmung spezifischer Wärmen in absolute und relative Methoden zu scheiden. Wir wollen zunächst die absoluten elektrischen Methoden betrachten, und zwar wollen wir das Wesen der Methode an einer Apparatur erläutern, die E. Bose <sup>1)</sup> zu sehr schönen kalorimetrischen Studien verwendet hat. Das Kalorimeter befindet sich auf Korkschneiden (Fig. 166 a u. b) gelagert, inmitten einer fast völlig geschlossenen Hülle, durch welche Wasser von genau bekannter, definierter Temperatur zukultiert. Dieser Wassermantel besteht aus 3 Teilen: einem doppelwandigen Zylindergefäß, welches Boden und Seiten des Kalorimeters umgibt, und aus einem zweiteiligen, auseinanderklappbaren Deckel, dessen beide Hälften sich um den oberen Teil des Wasserauführungsrohres zum Mantelgefäß als Achse drehen lassen. Zwischen den beiden Deckelhälften sowohl als zwischen Deckel und Zylinder ermöglichen Schlauchverbindungen die Wasserkulturation, die eine Peltz'sche Schlauchpumpe besorgt. Durch die wohl definierte Temperatur des Wassermantels sind genaue Korrekturen der kalorimetrischen Messungen wegen Leitungs- und Strahlungsverlusten ermöglicht <sup>2)</sup>. Bose vereinigte, um Zugänge zum Kalorimeter zu ersparen, Thermometer, Rührer und Heizvorrichtung zu einem Ganzen und erhielt so den Heizrührer von Fig. 166 a. Das Normalthermometer trägt längs seiner ganzen Länge zwei Kupfelelektroden als elektrische Zuleitung und an seinem unteren Ende ein Glasgeäst mit dem Konstantanheizdraht <sup>3)</sup>. Mit Hilfe eines Voltmeters von hohem Widerstand wird die Spannung  $E$  an der Eintrittsstelle des Stromes (oberes Ende der breiten



<sup>1)</sup> E. Bose, Gott. Nachr. 1906, 278

<sup>2)</sup> Bei einer zweiten verbesserten Apparatur führte Bose nicht allein dem Kalorimeter sondern auch dem Wassermantel elektrische Energie derart zu, daß beide stets genau gleiche Temperaturen zeigten. Es sind dann keine Korrekturen wegen Strahlungs- und Leitungsverlusten anzubringen. Die Temperaturgleichheit von Kalorimeter und Wassermantel wird durch eine Reihe von hintereinandergeschalteten Thermoelementen kontrolliert, deren eine Lotzelle an der Kalorimeterwandung, deren andere an der inneren Wandung des Wassermantels liegen. Bei Gleichheit beider Temperaturen zeigen die Thermoelemente keinen Strom in einem eingeschalteten empfindlichen Galvanometer an.

<sup>3)</sup> Für den Fall, daß die Kalorimeterflüssigkeiten den Strom leiten, muß der Draht natürlich isoliert sein.

Kupferblechstreifen) und mit Hilfe eines Amperimeters die wegen der Verzweigung zum Voltmeter zu korrigierende Stromstärke  $J$  gemessen. Dauert der Versuch  $t$  Sekunden und ist die beobachtete Temperatursteigerung der vorhandenen  $m$  Gramme Wasser infolge der elektrischen Energiezufuhr  $\Delta\theta$ , so ist 1 g Wasser pro 1° Temperaturerhöhung die Energiemenge

$$\frac{E J t \cdot 10^7}{m \Delta\theta} = \frac{w}{m} \text{ Erg}$$

anzuführen, wenn wir den Wasserwert  $w$  des Kalorimeters in Erg ausdrücken <sup>1)</sup>

Außerordentlich genaue Messungen der spezifischen Wärme des Wassers zwischen 4 und 25° C wurden nach der elektrischen Methode unter allen Kautelen von E. H. Griffiths <sup>2)</sup> ausgeführt. Griffiths hat die zugeführte elektrische Energie durch Messung der Spannung  $E$  und des Widerstandes  $W$  des Kalorimeterheizdrahtes ermittelt. Die letztere Messung ist insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als der von Griffiths verwendete Platinheizdraht einen beträchtlichen Temperaturkoeffizienten seines Widerstandes aufweist. Es genügt nun aber nicht, etwa den Widerstand des Platindrahtes in einer Wheatstoneschen Brücke bei verschiedenen Temperaturen für sich zu ermitteln und bei den Heizversuchen den Widerstand gleich dem eines Platindrahtes von der Kalorimeterwassertemperatur zu setzen. Es besteht nämlich immerhin ein Unterschied zwischen der während des Heizversuches ohne weiteres nicht genau bekannten Temperatur des Heizdrahtes und der des Kalorimeterwassers. Griffiths verfuhr nun in der folgenden Weise zur Bestimmung der Temperatur des Platindrahtes. Er baute in eigenen Korrektionsversuchen den Platinheizdraht samt Kalorimeter in eine Wheatstonesche Brücke ein, deren übrige Zweige aus Widerständen bestanden, die Heizströme (5 Amp) vertrugen, ohne sich in in Betracht kommender Weise zu erwärmen. Er glied nun diese Brücke mit schwachen Meßströmen, z. B. 0,001 Amp, mit Hilfe eines feinen Bückengalvanometers ab, wobei Drahttemperatur und Wassertemperatur gleich, z. B.  $\theta_1$ , waren und die letztere etwas höher als die sonst im Kalorimeter verwendete Temperatur war. Sodann wurde das Kalorimeterwasser auf die gewöhnliche Versuchstemperatur abgekühlt und nun ein Heizstrom von solcher Stärke durch die Brückenanordnung geschickt, daß wieder Brückengleichgewicht eintrat. Da die drei übrigen Zweige der Brücke durch den Heizstrom nicht verändert waren, mußte auch der Widerstand

<sup>1)</sup> Betreffs der Korrekturen wegen Strahlung und Leitung siehe S. 174 und den Abschnitt Spezifische Wärmen fester Körper sowie H. v. Steinwehr, Kalorimetrie in Stubbers Handbuch Bd. III 1 S. 618–623.

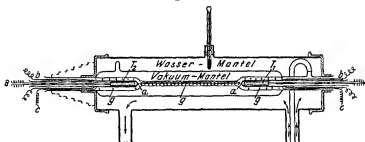
<sup>2)</sup> E. H. Griffiths, Phil. Trans. (A), 184, 361–504 (1899).

des Drahtes jetzt denselbe wie früher sein, d. h. er mußte wieder auf die Temperatur  $\Theta_1$  sein. Man weiß auf diese Weise, welche Drahttemperatur zu jeder Kalorimeterwassertemperatur bei bestimmter Belastung des Heizdrahtes gehört und somit auch aus Messungen des Drahtwiderstandes mit genauen Brücken und schwachen Meßströmen, wie groß der Widerstand des Heizdrahtes während der Heizbelastung ist. Die geschilderte Methode Griffiths kommt also zunächst nicht auf eine Bestimmung des absoluten Drahtwiderstandes, sondern nur auf eine Bestimmung der Drahttemperatur hinaus. Eine genaue Messung des absoluten Widerstandswertes unter gleichzeitiger Belastung mit starken Heizströmen ist in der gewöhnlichen Wheatstoneschen Brückenordnung nicht möglich.<sup>1)</sup> Betreffs der Einzelheiten der ausgezeichneten Versuchsanordnung von Griffiths muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

A. Schuster und W. Gannon<sup>2)</sup> bestimmten ebenfalls nach der elektrischen Methode die Energie, die notwendig ist, um 1 g Wasser bei 19° um 1° zu erwärmen, wobei sie die hineingeschickte Energiemenge durch Spannungs- und Stromstärkemessungen feststellten.

Während die bisher genannten elektrischen Methoden die elektrische Energie in eine konstante, in dem Kalorimeter befindliche Flüssigkeitsmenge hineinschicken, fließt bei der Methode von H. L. Callendar und H. T. Baines<sup>3)</sup> ein kontinuierlicher Flüssigkeitsstrom durch das Kalorimeter. Die in der ausgezeichneten Untersuchung dieser beiden

Fig. 167



Forscher angewendete Apparatur, deren Prinzip uns schon aus den Versuchen von Scheel und Heuse (S. 166) geläufig ist, wird durch Fig. 167 erläutert.

<sup>1)</sup> Eine Schaltung, die die Widerstandsmessung bei gleichzeitiger starker Belastung des Heizdrahtes ermöglichen würde, siehe bei G. Leimbach, Ann. d. Phys. (4), 33, 308—318 (1910).

<sup>2)</sup> A. Schuster u. W. Gannon, Phil. Trans. (A), 186, 411—467 (1894).

<sup>3)</sup> H. L. Callendar, Phil. Trans. (A), 190, 55—148 (1902), H. T. Baines, ib. (A), 190, 149—263 (1902).

In einer engen Glasrohre ist der Heizdraht  $aa$  ausgespannt, zu dem der Strom durch die Metallrohren  $bb$  gleichmäßig zugeführt wird. Die Spannung zwischen den Enden von  $aa$  wird mit Hilfe des Drahte  $cc$  gemessen, während die Stromstärke nicht unmittelbar an  $aa$  gemessen zu werden braucht<sup>1)</sup> Zur möglichst zentrischen Lagerung des Heizdrahtes  $aa$  und der Metallrohren  $bb$  ist um diese der Gummischlauch  $gg$  gewickelt. Das Glasrohr, das den Heizdraht enthält, ist zur möglichststen Vermeidung von Wärmeverlusten in einem Vakuummantel befindlich, der seinerseits wieder in einem Wassermantel bekannter Temperatur liegt. Der Wassermantel wird ständig von Wasser konstanter Temperatur durchströmt. Die Flüssigkeit, deren spezifische Wärme gemessen werden soll, tritt durch das Rohr  $A$  ein, strömt an dem Heizdraht vorüber und tritt bei  $B$  aus. Die Temperatur der eintretenden Flüssigkeit wird durch das Platinwiderstandsthermometer  $T_1$ , die der austretenden durch  $T_2$  gemessen. Die Verwendung von Widerstandsthermometern an Stelle der Quecksilberthermometer bringt eine außerordentliche Verfeinerung der Messungen mit sich (Ablesung bis zu  $0,0001^\circ \text{C}$ ). Nennt man  $E$  die Spannung an Heizdraht,  $J$  die Stromstärke,  $t$  die Versuchsdauer,  $m$  die während dieser Zeit hindurchgestromte Flüssigkeitsmenge,  $\Delta\theta$  die Temperaturdifferenz zwischen  $T_2$  und  $T_1$  (meist  $8-10^\circ$ ), sowie  $V$  die durch Leitung und Strahlung in der Zeit  $t$  verloren gehende Energiemenge, so ist 1 g Flüssigkeit zur Temperaturerhöhung die Energiemenge

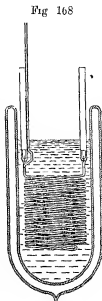
$$\frac{(EJt - V) 10^7}{m \Delta\theta} \text{ Erg}$$

zuzuführen. Die sehr kleine Größe  $V$  wird ermittelt, indem man die Flüssigkeit mit zwei sehr verschiedenen Geschwindigkeiten strömen läßt, aber durch Anwendung verschieden starker elektrischer Ströme dafür sorgt, daß in beiden Fällen  $T_2 - T_1$  gleich ist und somit die gleichen Wärmeverluste  $V$  eintreten.

Die Methode von Callendar und Baines basiert auf dem Erreichen eines stationären Zustandes mit konstanter Temperaturdifferenz  $T_2 - T_1$ . Wie leicht ersichtlich, fällt die Wärmekapazität des unverändert seinen Zustand beibehaltenden Kalorimetiergefäßes fort, eine Rührung und die durch sie verursachte Korrektur ist nicht nötig, ebensowenig als eine solche wegen Verdampfung der Flüssigkeit an der bei den anderen Methoden vorhandenen freien Flüssigkeitsoberfläche, und endlich ist der Wärmeverlust ein möglichst geringer. Callendar und Baines haben die spezifische Wärme des Wassers zwischen  $5$  und  $95^\circ \text{C}$  festgestellt (s. w. u.).

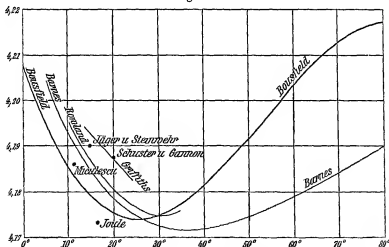
<sup>1)</sup> Vgl. zu ähnlichen Messungen außer dem Abschnitt Elektrochemie dieses Lehrbuches auch H. v. Steinwehr, Kalorimetrie in Stahl's Handbuch der organischen Arbeitsmethoden, Bd. III, 1, S. 602—634.

Endlich ist noch eine ausgezeichnete Untersuchung von W R Bousfield und W E Bousfield<sup>1)</sup> zu erwähnen, die ebenfalls nach der elektrischen Methode das Wasser von 0° bis 80° untersuchten. Sie stellten sowohl Versuche mit stromendem Wasser als mit ruhendem an, verwendeten aber in beiden Fällen als Kalorimeter einen Dewarbecher mit Deckel, der zur ganzlichen Wärmesolation sich in einem zweiten größeren befindet. Die Zufuhr der elektrischen Energie geschah vermittels eines Quecksilberleiters der in Fig 163 wiedergegebenen Form.



Ein Glasspinalohr trägt an seinen beiden geschlossenen Enden eingeschmolzene Platindrahte als Stromzuführungen und an einem Ende außerdem eine mit dem Innenraum des Spinalohres kommunizierende enge lange Rohre. Geht Strom durch das Quecksilber, so dehnt es sich infolge der Erwärmung aus und zeigt durch seinen Stand gleichzeitig seine Temperatur an. Man weiß dann jederzeit, wie groß der Widerstand der mit Quecksilber gefüllten Rohre bei Stromdurchgang ist, wenn man nur den Widerstand bei einer einzigen Temperatur gemessen hat.

Fig 169



da der Temperaturkoeffizient des Quecksilberwiderstandes als bekannt  
vorauszusetzen ist Einzelheiten dieser sehr interessanten Arbeit sind  
im Original einzusehen

<sup>1)</sup> W R Bousfield u W E Bousfield, *Phil Trans (A)*, **211**, 199–251 (1912)

Eine Uebersicht über die Versuchsergebnisse von Joule-Rowland, Miculescu, Griffiths, Schuster und Gannon, Callendar und

Barnes, Bousfield und einigen anderen weiter unten erwähnten Forscherangeben die Fig 169 u 170

In Fig 169 sind als Abszissen die Temperaturen und als Ordinaten die Anzahl Eigs  $10^{-7}$  verzeichnet, die zur Erwärmung von 1 g Wasser um  $1^{\circ}$  nötig sind<sup>1)</sup> In Fig 170 sind als Abszissen wieder die Temperaturen und als Ordinaten die spezifischen Wärmen des Wassers aufgetragen, wenn die bei  $15^{\circ}$  gleich 1 gesetzt wird Man sieht aus der Fig 170, daß alle Versuche, mit Ausnahme des von Regnault, das Minimum der spezifischen Wärme des Wassers erkennen lassen, wenn auch seine Lage infolge der abgeflachten Gestalt der Kurve nicht mit Sicherheit zu ermitteln ist Genaue Tabellen über die spezifische Wärme des Wassers zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  sind in Landolt-Bornstein-Roth<sup>2)</sup> zu finden

Setzt man die spezifische Wärme einer Flüssigkeit (z B Wasser) in ihrer Temperaturabhängigkeit als bekannt voraus, so kann man mit Hilfe der relativen elektrischen Methode sehr genaue Bestimmungen der

spezifischen Wärmen beliebiger Flüssigkeiten durchführen Eine von L Pfaundler<sup>3)</sup> ausgearbeitete Apparatur ist aus Fig 171 ersichtlich

In Fig 171 sieht man zum Teil in Perspektive, zum Teil im Durchschnitt die zwei gleichen aus vergoldetem Messingblech herge-

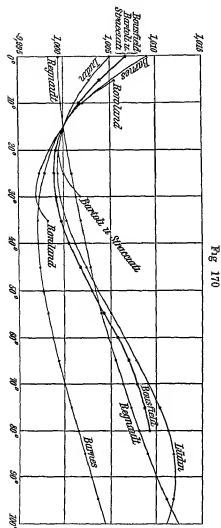


Fig 170

<sup>1)</sup> Vgl hierzu S 68 dieses Lehrbuches und ZS f Elektrochem 14, 748 (1908), AEF

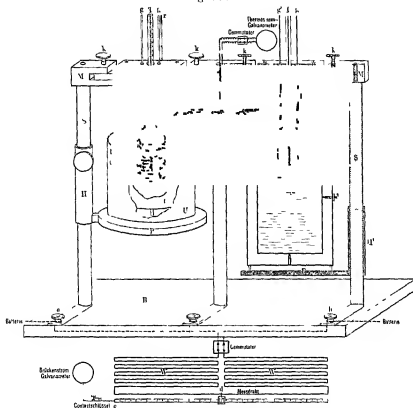
<sup>2)</sup> Landolt Bornstein-Roth, Physikalisch chem. Tabellen, 4. Aufl., S 760 (1912)

<sup>3)</sup> L Pfaundler, Wien Ber 100, 352 (1891)



gestellten Kalorimeter, in welche zwei spiralförmige Quecksilberwiderstände  $ss$  und  $s's'$  als Zuführung für die elektrische Energie getaucht werden.  $SS', MM_1, M_1'M', mm$  und  $m'm'$  bestehen aus Messing,  $h$  und  $h'$  sind Hartgummiplatten. Die Stromzuführung geschieht durch die von  $mm$ , bzw.  $m'm'$  ausgehenden Messingzylinder  $zz, z'z'$ , die direkt in das Quecksilber tauchen. Ueber diese Messingzylinder sind

Fig. 171



die Glasrohren  $GG$ , bzw.  $G'G'$  gekittet. Die Quecksilberwiderstände werden möglichst gleich gemacht und durch eingetauchte Glasstäbe  $gg$  und  $g'g'$  möglichst abgeglichen. Uebigens wird ihr Widerstandsverhältnis auch während des eigentlichen Versuches durch die in Fig. 171 gezeichnete Brückenanordnung kontrolliert. Man wählt die Flüssigkeitsmengen (z. B. in einem Kalorimeter  $m_1$  Gramm Wasser, im zweiten  $m_2$  Gramm der zu untersuchenden Flüssigkeit) in beiden Kalorimetern so groß, daß in beiden die gleichen Temperaturerhöhungen eintreten. Die Gleichheit der Temperaturen wird durch die hintereinandergeschalteten Thermoelemente  $th$  kontrolliert, deren eine Lotstelle im ersten, deren

andere im zweiten Kalorimeter liegen. Bei Gleichheit der Temperaturen zeigt das Galvanometer keinen Strom an. Da beide Kalorimeter gleichen Wasserwert besitzen, in beiden die gleiche elektrische Energie erzeugt wird (Unabhängigkeit von Stromschwankungen) und wegen gleicher Temperatur gleiche Wärmeverluste eintreten, so müssen sich die spezifischen Wärmen beider Flüssigkeiten umgekehrt wie die angewendeten Flüssigkeitsmengen  $m_1$  und  $m_2$  verhalten. Die Bestimmung kommt dann auf eine Wägung hinaus<sup>1)</sup>. Betreffs des Differentialkalorimeters sei noch auf die Arbeiten von H. von Steinwehr<sup>2)</sup> und von G. Rümelin<sup>3)</sup> sowie auf die Untersuchung G. Jankes<sup>4)</sup> über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des Wassers verwiesen.

Wir erwähnen noch schließlich, daß die elektrische Methode sehr geeignet ist, um in bequemer Weise den Wasserwert eines Kalorimeters auf empirischem Wege zu bestimmen<sup>5)</sup>.

### Chemische Methoden

Die Idee, genau bekannte Wärmemengen mit Hilfe chemischer Reaktionen zu erzeugen und zur Erwärmung der Kalorimeterflüssigkeiten zu verwenden, stammt von J. Thomsen<sup>6)</sup>, der gemessene Mengen Wasserstoff im Inneren des Kalorimeters verbrennte. In neuerer Zeit ist die chemische Methode von Th. W. Richards und seinen Mitarbeitern aufgenommen worden. Th. W. Richards und A. W. Rowe<sup>7)</sup> verwenden die bei der Neutralisation einer bekannten Menge einer Base mit einer Säure auftretende genau gemessene Neutralisationswärme als Energiequelle. Ihr Kalorimeter ist in Fig. 172 abgebildet.

Das eigentliche auf Kolben gelagerte Kalorimeter  $W$  befindet sich innerhalb eines Flüssigkeitsmantels  $AA$  (17,5 l) und eines Deckels  $CC$  (6 l) aus Kupferblech. Sowohl Mantel als Deckel werden mit Alkalilösung gefüllt, die durch die Rührer  $R$  und  $SS$  in Bewegung versetzt wird. Durch die Büretten  $B$  und  $D$  kann man Säure bekannter Normalität zufließen lassen und so eine durch die Beckmann-Thermo-

<sup>1)</sup> Natürlich müssen Korrekturen wegen nicht völliger Gleichheit der Kalorimeterbedingungen der beiden Flüssigkeiten angebracht werden.

<sup>2)</sup> H. v. Steinwehr, Inaug. Diss. Göttingen 1900, ZS f. phys. Chem. **38**, 185 (1901) siehe auch den Artikel Steinwehrs über Kalorimetrie in Stählers Handb. d. Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. III, 1, S. 627.

<sup>3)</sup> G. Rümelin, ZS f. phys. Chem. **58**, 449 (1907).

<sup>4)</sup> G. Janke, Inaug. Diss. Rostock 1910.

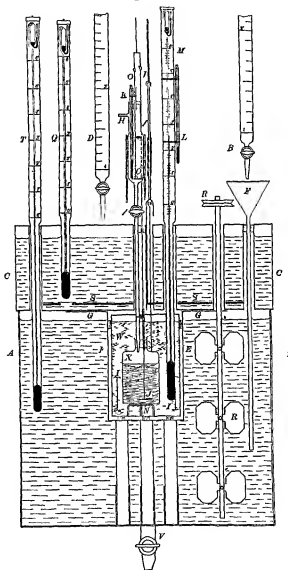
<sup>5)</sup> Siehe H. v. Steinwehr in Stählers Handb. Bd. III, 1, S. 608 f.

<sup>6)</sup> J. Thomsen, Ann. d. Phys. (3) **142**, 937 (1871).

<sup>7)</sup> Th. W. Richards und A. W. Rowe, ZS f. phys. Chem. **64**, 187–200 (1906) und **84**, 785 (1913). In dieser letzteren während der Drucklegung erschienenen Arbeit ist der Alkalibehälter (s. u.) ebenfalls innerhalb des Kalorimeters untergebracht.

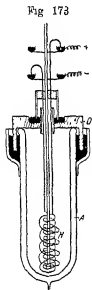
meter  $T$  und  $Q$  gemessene Erwärmung herbeiführen. Man reguliert diese Erwärmung stets so, daß die Manteltemperatur und die des Kalometers die gleiche ist, so daß keinerlei Korrekturen wegen

Fig. 172



Wärmeverlustes durch Leitung, Konvektion oder Strahlung anzubringen sind. Das eigentliche Kalometer  $W$  (Platingeß 0,7 l Inhalt) enthält die zu untersuchende Flüssigkeit, einen Platmührer  $J$ , ein Beckmann-

Thermometer  $M$  und eine auf dem Glasdreifuß  $N$  ruhende Platinfiasche  $X$  (0,17 l), in der auf chemischem Wege die Wärme erzeugt wird. In letzterer befindet sich eine genau bekannte Menge Schwefelsäure bekannter Normalität. In dem Hals von  $X$  ist mit Gummistopfen die Bürette  $Z$  befestigt, aus der man bekannte Mengen Alkali zufließen lassen kann. Da das Alkali vor dem Einfließen sich außerhalb des kalorimetrischen Systems befindet, muß seine Anfangstemperatur genau bekannt sein. Zu diesem Zwecke befindet sich ein Thermometer  $K$  und ein Rührer  $O$  in dem durch Seide nach außen isolierten Reservoir der Bürette  $Z$ . Man muß natürlich über die spezifische Wärme der Alkali- und Säurelösung sowie den Wasserwert des Kalorimeters genau orientiert sein. Die Temperaturerhöhung der Kalorimeterflüssigkeit durch die hineingesteckte Wärmemenge wird direkt ohne Korrekturen am Thermometer abgelesen und bleibt nach Beendigung des Versuches längere Zeit konstant und direkt ablesbar, da infolge des gleichtemperierten Mantels keine Wärmeverluste eintreten. Richards und Rowe konnten mit ihrer Apparatur spezifische Wärmen bis auf 0,02% genau bestimmen.



Bezüglich der Methoden zur Bestimmung spezifischer Wärmen von Flüssigkeiten mit der Andriewschens Calorifère sei auf A. Eucken<sup>1)</sup> verwiesen. Was die Messung der Größe  $c_p$  bei tiefen Temperaturen anlangt, so kann dieselbe bequem mit einer von A. Battelli<sup>2)</sup> angegebenen Apparatur durchgeführt werden. Sie ist aus Fig. 173 leicht verständlich.

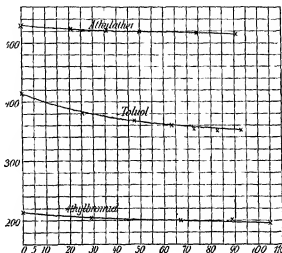
Als Kalorimeter dient ein Dewar-Becher  $A$  (6 cm Durchmesser, 20 cm Höhe), der in einem zweiten größeren sich befindet. Die Heizspule  $H$  aus Nickeldraht ist in zwei Spulen um den axialen Glasstab gewickelt, der gleichzeitig als Rührer dient. Die Stromzuführung erfolgt durch die aus Fig. 173 ersichtlichen zwei Quecksilberringe, die Abdichtung des Rührers in bekannter Weise durch eine an dem Glasrührer befestigte Glashaube, die mit dem Rührer in einem in dem Holzdeckel  $D$  befindlichen Quecksilberring rotiert. Die Temperaturmessung erfolgt durch Thermoelemente. Die Versuchsergebnisse Battellis sind in den Kurven von Fig. 174a und b niedergelegt. Als Abszissen sind negative Celsius temperaturen, als Ordinaten die spezifischen Wärmen  $c_p$  in Kalorien  $10^3$  aufgetragen. Man sieht, daß die  $c_p$ -Werte bei allen

<sup>1)</sup> A. Eucken, Spezifische Wärme in Stahlers Handb. Bd. III, 1, S. 655

<sup>2)</sup> A. Battelli, Physik ZS. 9, 671 (1908)

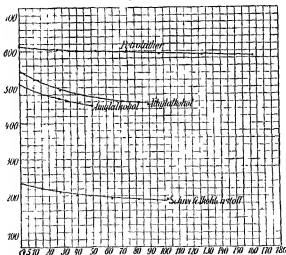
Flüssigkeiten mit sinkender Temperatur abnehmen, daß sie aber weiter bei sehr tiefen Temperaturen konstant zu werden scheinen

Fig 174a



Daß mit steigender Temperatur die spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten allmählich ansteigen, haben auch die Bestimmungen von  $c_p$  bei hohen Temperaturen gezeigt, die wohl bisher alle auf den

Fig 174b



Bestimmungen der mittleren spezifischen Wärmen nach der Mischungsmethode (s w u) beruhen. Dementsprechend drückt man die Temperaturabhängigkeit (der spezifischen Flüssigkeitswärmen in empirischen

Ausdrücken mit steigenden Potenzen der Temperatur aus. Die einzigen Ausnahmen von der allgemeinen Regel scheinen bisher das Wasser und das Quecksilber zu sein. Das Wasser zeigt auch hier wieder seine Abnormität durch das uns bereits bekannte Minimum bei ca 30°, während die spezifische Wärme des Quecksilbers mit steigender Temperatur kontinuierlich abnimmt. Wir geben in der folgenden Tab 64 einige Werte für  $c_p$  des Wassers bei höheren Temperaturen nach C. Dietrich<sup>1)</sup> und in Tab 65 für Quecksilber nach A. Naccari<sup>2)</sup>.

Tabelle 64  
Wasser

Temp	$c_p$	Temp	$c_p$
120°	1,0170	220	1,0772
140	1,0257	240	1,0942
160	1,0361	260	1,1129
180	1,0482	280	1,1331
200	1,0619	300	1,1544

Tabelle 65  
Quecksilber

Temp	$c_p$	Temp	$c_p$
0°	0,02897	140	0,02364
20	0,02826	160	0,02254
40	0,02741	180	0,02145
60	0,02630	200	0,02024
80	0,02494	220	0,01898
100	0,02384	240	0,01767
120	0,02274		

Bezüglich der  $c_p$ -Werte anderer Flüssigkeiten sehe man die am Schlusse dieses Abschnittes gegebene Tab 67 an.

### $c_p$ bei hohem Druck

Die Größen  $c_p$  werden bei hohen Drucken wohl nur indirekt bestimmt, indem man die thermodynamisch abgeleitete, für alle drei Aggregatzustände gültige Gl (230) zugrunde legt

<sup>1)</sup> C. Dietrich, Ann d. Phys. (4), **16**, 593 (1905)

<sup>2)</sup> A. Naccari, J. de phys. (2), **8**, 612 (1889). Betreffs Quecksilber siehe auch die Arbeiten von A. Winkelmann, Ann d. Phys. (2), **159**, 152 (1876), J. Mittelthaler, Ann d. Phys. (3), **36**, 897 (1889), A. Baitoli u. E. Stracchini, Rendiconti del Reale Istituto Lombardo (Bologna) (2), **28**, 469 (1895) und H. T. Baines u. H. L. Cooke, Phys. Rev. **16**, 65 (1903).

$$\left(\frac{\partial \epsilon_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2}\right)_p$$

Aus dem in seiner Druckabhängigkeit gemessenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ , der gleich der Größe  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  für eine solche Flüssigkeitsmenge ist, die beim Druck  $p^1$ ) und der Temperatur  $0^\circ \text{C}$  das Volumen 1 einnimmt, ist die Größe  $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$  leicht zu ermitteln. Aus der für  $p = 1$  und der Temperatur  $T$  gemessenen Größe  $c_p$  der Flüssigkeit und der Größe  $\left(\frac{\partial \epsilon_p}{\partial p}\right)_T$  ergibt sich dann die Druckisotherme der Größe  $\epsilon_p$ . P. W. Bridgman<sup>2)</sup> berechnet aus dem von Baines und Cooke<sup>3)</sup> gefundenen Wert  $\epsilon_p = 0,4549 \text{ cal}$  für 1 cm Hg bei  $0^\circ$  und 1 Atm (13,5968 g) und dem aus den Versuchen von H. L. Callendar und Moss<sup>4)</sup> für  $0^\circ$  und die gleiche Quecksilbermenge folgenden Wert  $\left(\frac{\partial \epsilon_p}{\partial p}\right)_T = -0,000000154$  die folgende Tabelle für die Wärmekapazitäten von 13,5968 g Quecksilber

Tabelle 66  
Wärmekapazitäten für 13,597 g Quecksilber

Druck kg cm <sup>-2</sup>	Bei konstantem Druck	Bei konstantem Volumen
0	0,4549	0,4001
1000	0,4547	0,4031
2000	0,4546	0,4056
3000	0,4544	0,4063
4000	0,4543	0,4073
5000	0,4541	0,4071
6000	0,4540	0,4077
7000	0,4538	0,4079

Wie man aus Tab. 66 sieht, besteht nur eine außerordentlich geringe Druckabhängigkeit der Wärmekapazität des Quecksilbers vom Druck. Bezüglich der Druckabhängigkeit von  $c_p$  des Wassers und seine Berechnung sei auf G. Tammann<sup>5)</sup> verwiesen.

<sup>1)</sup> Oder, da das Flüssigkeitsvolumen mit dem Druck sich wenig ändert, beim Druck 1 Atm.

<sup>2)</sup> P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. 47, 384 (1911/12).

<sup>3)</sup> Siehe Ann. 2 voriger Seite.

<sup>4)</sup> H. L. Callendar u. Moss, Proc. Roy. Soc. A 84, 59—597 (1911).

<sup>5)</sup> G. Tammann, Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Hamburg u. Leipzig, L. Voss 1907.

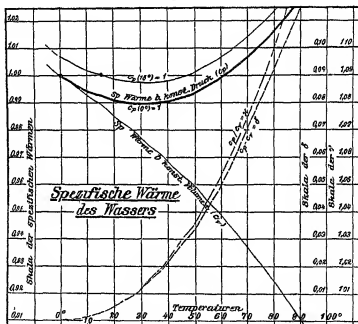
$c_p$  bei gewöhnlichen und hohen Drucken

Wie bereits erwähnt, wird die Größe  $c_p$  nicht direkt experimentell bestimmt, sondern aus der direkt ermittelten Größe  $c_p$  berechnet. Zugrunde gelegt wird die thermodynamisch für alle drei Aggregatzustände abgeleitete Gleichung

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T},$$

die sich aus Gl (236) und den in Anm 2 auf S 424 gegebenen Gleichungen leicht ableiten läßt<sup>1)</sup>. Da bei den geringen Volumänderungen, die das Wasser durch Druckerhöhung erfährt, die Größe  $v_0$  für solche

Fig. 175

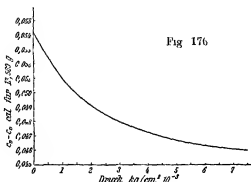


Flüssigkeitsmengen, die bei 0° und 1 Atm Druck das Volumen 1 ccm einnehmen, mit großer Annäherung bei allen Drucken gleich 1 zu setzen ist, so kann der Ausdehnungskoeffizient  $\sigma = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ , gleich dem Quotienten  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  für die genannte Flüssigkeitsmenge ge-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd III, S. 557 f.

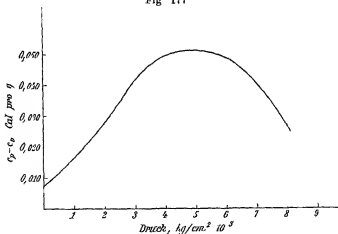


gesetzt werden. Der Quotient  $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$  ist weiter leicht aus den Kompressibilitätskoeffizienten  $\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$  zu ermitteln, wo dann für  $v$  auch das Volumen der eben genannten Flüssigkeitsmenge bei dem Druck  $p$



und der Temperatur  $T$  zu setzen ist. Auf diese Weise erhält man dann die Differenz der Wärmekapazitäten für eine solche Flüssigkeitsmenge,

Fig 177



die bei 0° und 1 Atm den Raum 1 cem einnimmt, oder dann auch leicht die Differenz für 1 g Substanz.

In Fig 175 sind nach F Auerbach<sup>1)</sup> sowohl die Werte  $c_p - c_v = \delta$  als die  $c_p$ -Werte und die von  $\lambda = \frac{c_p}{c_v}$  für Wasser von 0° bis 100° eingetragen

<sup>1)</sup> F Auerbach, Die Physik in graphischen Darstellungen, S 98-3

Man sieht, daß zum Unterschied von den  $c_p$ -Werten die Größen  $c_v$ , die sich alle auf 1 Atm Druck beziehen, regelmäßig mit steigender Temperatur sinken

Ein Bild von der Druckabhängigkeit der Größe  $c_p - c_v$ , sowie der Größe  $c_v$ , erhält man für Quecksilber aus den Messungen von P. W. Bridgman<sup>1)</sup> über die Ausdehnung und Kompressibilität von Quecksilber bei hohen Drücken. Fig. 176 gibt die auf 13,596 g Quecksilber bezügliche Isotherme der Größe  $c_p - c_v$  für 0°, während in Tab. 66 die Größe  $c_v$  aus den früher erwähnten Daten für  $c_p$  berechnet ist.

Man sieht, daß die Größe  $c_v$  mit steigendem Druck für Quecksilber ein wenig wächst — Das abnorme Verhalten des Wassers kommt wieder in einer auf das Temperaturintervall 0° bis 22° bezüglichen Druckkurve für den Wert  $c_p - c_v$  von 1 g Wasser (Fig. 177) zum Ausdruck, die ebenfalls von Bridgman<sup>2)</sup> ermittelt wurde.

### b) Mittlere spezifische Wärmen der Flüssigkeiten.

Die Methoden zur Bestimmung von mittleren spezifischen Wärmen von Flüssigkeiten sind dieselben, wie die zur Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmen fester Körper. Die Flüssigkeiten werden zu diesem Zweck in feste Hüllen aus Glas, Quarz oder Metall eingeschlossen und dann mit ihnen wie mit festen Körpern verfahren. Wir werden deshalb die Methoden erst in dem Abschnitt spezifische Wärmen fester Körper besprechen. Sind die Hüllen nicht völlig mit Flüssigkeit gefüllt, so sind Korrekturen wegen Verdampfung der Flüssigkeiten anzubringen<sup>3)</sup>.

Von Methoden kommen hauptsächlich die Mischungsmethode und die Eiskalorimetrimethode in Frage. Nach der ersten Methode bestimmten insbesondere die mittlere spezifische Wärme des Wassers H. V. Regnault<sup>4)</sup>, E. Ludin<sup>5)</sup> und A. Baitoli und E. Stracciati<sup>6)</sup>, nach der Eiskalorimetrimethode dagegen in besonders genauer Weise C. Dieterici<sup>7)</sup> und A. Coffy<sup>8)</sup>. Endlich wollen wir noch erwähnen,

<sup>1)</sup> P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. 47, 381 (1911).

<sup>2)</sup> P. W. Bridgman, loc. cit. 530.

<sup>3)</sup> Siehe z. B. C. Dieterici, Ann. d. Phys. (4), 12, 154 (1903). Nachhelfen muß auch die Wärmekapazität der Hüllen berücksichtigt werden.

<sup>4)</sup> H. V. Regnault, Mem. Acad. Scienc. 21, 730 (1847).

<sup>5)</sup> E. Ludin, Inaug. Diss. Zürich 1895, Inbegriff des Naturforsch. Ges. Zürich 1896, Mitt. d. Naturwiss. Gesellsch. Winterthur, Heft 2 (1900).

<sup>6)</sup> A. Baitoli u. E. Stracciati, Com. (3) 32, 19, 97, 215 (1892) ab 34, 64—67 (1893).

<sup>7)</sup> C. Dieterici, Ann. d. Phys. (4), 16, 39—620 (1907).

<sup>8)</sup> A. Coffy, Ann. chim. phys. (8), 24, 282—288 (1911).

daß O Reynolds und W H Moirby<sup>1)</sup> die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° mit Hilfe eines Bremsdynamometers, d h unter Wärmeerzeugung aus mechanischer Energie feststellten, sowie daß H L Callendar<sup>2)</sup> jüngst eine elektrische Methode zur Bestimmung mittlerer spezifischer Flüssigkeitswärmen ausgearbeitet hat —

Wir beschließen diesen Abschnitt mit der Angabe einiger Zahlen-daten (Tab 67 auf S 556) für wahre und mittlere spezifische Wärmen  $c_p$  einiger flüssiger Elemente und Verbindungen<sup>3)</sup>

## 5 Die innere Reibung der Flüssigkeiten

Die Erscheinungen der inneren Reibung von Flüssigkeiten weisen sehr viele Analogien mit denen in Gasen auf. Bevor wir jedoch auf die innere Reibung der Flüssigkeiten eingehen, wollen wir wenigstens mit einigen Worten noch der äußeren Reibung der Flüssigkeiten gedenken.

Wenn an einer ruhenden ebenen horizontalen und festen Grenzfläche eine Flüssigkeitsschicht mit einer endlichen Geschwindigkeit vorbeistromt, so entsteht zwischen Flüssigkeitsschicht und festem Körper eine Kraft, die die Flüssigkeitsbewegung zu verlangsamen sucht. Diese Kraft heißt die äußere Reibung zwischen Flüssigkeitsschicht und festem Körper. Die äußere Reibung  $f$  kann der Grenzfläche  $F$  beider Körper und der Geschwindigkeit  $v$  der Flüssigkeit proportional gesetzt werden, so daß gilt

$$f = \lambda F' v, \quad (242)$$

wo der Proportionalitätsfaktor  $\lambda$  der Koeffizient der äußeren Reibung heißt. Wir nehmen für alle im folgenden betrachteten Fälle an, daß  $\lambda = \infty$  bzw daß  $v$  gleich Null ist. Wir stellen uns also vor, daß bei Bewegung einer Flüssigkeit längs eines festen Körpers die unmittelbar

<sup>1)</sup> O Reynolds u W H Moirby, Proc Roy Soc A 61, 298—296 (1911), Phil Trans A, 190, 381 (1897).

<sup>2)</sup> H L Callendar, Proc Roy Soc A, 86, 254 (1912).

<sup>3)</sup> Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß mangels einer exakten Theorie des flüssigen Aggregatzustandes die Temperaturabhängigkeit der  $c_p$ -Werte von Flüssigkeiten durch Gleichungen mit steigenden Potenzen von  $\Theta$  empirisch wieder gegeben werden. So gibt J B C Dieterici seine Beobachtungen am Wasser zwischen 35 und 100° C wieder durch die Formel

$$c_p = 0,99827 - 0,00010368 (\Theta - 17) + 0,0000020736 (\Theta - 17)^2$$

oder Naccari gibt für Quecksilber zwischen 12 und 228° C die Formel

$$c_p = 0,088277 - 0,0000053432 (\Theta - 17) + 0,000000016677 (\Theta - 17)^2$$

Tabelle 67

Substanz	Temp	Spez. Wärme m cal	Literaturstelle
<b>Elemente</b>			
Brom	13 bis 4,	0,1071	Th Andrews Ann d Phys (2) 75, 335 (1846)
Chlor	-50 bis +1,	0,2280	T Estreicher u M Stannowski Krak Anz (A) 1910, 349
Phosphor	0 bis 24	0,2262	R Knetsch, Zs f Elektrochem 9, 547 (1903)
Quecksilber	49 bis 98	0,204,	Person, Ann chim phys (3) 21, 295 (1847)
	-86 bis -3	0,0334	F Koref, Ann d Phys (4) 36, 49 (1911)
	-21	0,0335	A S Russell, Phys ZS 13, 9 (1912)
Sauerstoff	-200 bis -183	0,347	H Alt Ann d Phys (4) 13, 1010 (1904)
Schwefel	160 bis 201	0,279	J Dross, C R 123, 505 (1896)
	201 bis 232,8	0,331	Pronchon, Ann chim phys (6) 11, 33 (1887), C R 102, 675 1454
	232,8 bis 264	0,324	(1886) 108, 1122 (1886)
Silber	907 bis 1100	0,0748	H Alt, l c
Stickstoff	-208 bis -196	0,430	Person, Ann chim phys (3) 24, 129 (1846)
Wasser	280 bis 380	0,0363	Pronchon, l c
Zinn	230	0,05799	
	1100	0,0758	
<b>Anorganische Verbindungen</b>			
Ammoniak	0	0,876	
	20	1,190	
	40	1,231	H Drewes, Diss Hannover (1903)
	60	1,240	
	70	1,283	
	-20	0,313	
Schweflige Säure	0	0,317	
	40	0,342	B Mathias C R 119, 404 (1894)
	120	0,457	



an diesen grenzende Flüssigkeitsschicht ruht und erst an der Grenzfläche zwischen dieser und der nächsten gegen das Innere der Flüssigkeit zu gelegenen Schicht Reibung auftritt, indem die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsschichten in der Richtung senkrecht auf die Grenzfläche des festen Körpers, von Null ab allmählich ansteigt<sup>1)</sup> Die zwischen den Flüssigkeitsschichten verschiedener Geschwindigkeit auftretende Kraft ist dann die innere Reibung der Flüssigkeit, mit der wir uns jetzt beschäftigen wollen

Wir werden genau so wie bei Gasen auch bei Flüssigkeiten im Sinne von Fig 55 nach J Newton die Kraft  $R$  der inneren Reibung zwischen parallelen Flüssigkeitsschichten, die sich zwar mit gleich gerichteten, aber verschieden großen Geschwindigkeiten bewegen, proportional der reibenden Fläche  $f$  und proportional dem Geschwindigkeits-

gefälle  $\frac{du}{d}$  setzen Hierbei denken wir uns die Grenzflächen der Flüssigkeitsschichten parallel der  $XY$ -Ebene eines Koordinatensystems das wir in einem beliebigen Punkt der strömenden Flüssigkeit errichten, und die Bewegung der Flüssigkeitsschichten nur in Richtung der  $X$ -Achse erfolgend

Die Größe der Geschwindigkeit  $u$  der Flüssigkeitsschichten variiert also, wenn man in Richtung der  $z$ -Achse fortschreitet Wir setzen dann nach Newton wie bei Gasen

$$R = - \eta f \frac{du}{dz} \quad (200)$$

Nehmen wir an, daß  $\frac{du}{dz}$  negativ ist, d h daß mit wachsendem  $z$  die Größe  $u$  abnimmt, so wird die rechte Seite von Gl (200) positiv, d h es resultiert eine Kraft in der Richtung der positiven  $X$ -Achse Es ist dies die Kraft, welche die untere schnellere Schicht in der Höhe  $z$  auf die obere langsamere Schicht ausübt Wie man also sieht, bedeutet in Gl (200) die Größe  $R$  stets die von der Flüssigkeitsschicht mit kleinerem  $z$ -Wert auf die mit größerem  $z$ -Wert ausgeübte Kraft (Rechtfertigung des Minuszeichens) Wie bei Gasen, wird es sich auch bei Flüssigkeiten in erster Linie um die Bestimmung des Reibungskoeffizienten  $\eta$  handeln

Auch die Methoden zur Bestimmung der Größe  $\eta$  sind bei Flüssigkeiten völlig analog denen bei Gasen Sie können alle sowohl zur absoluten als relativen Bestimmung von  $\eta$  dienen

<sup>1)</sup> Im Falle, daß  $\lambda$  nicht gleich  $\infty$  ist, nennt man den Quotienten aus innerer und äußerer Reibung den Gleitungskoeffizienten

# Methoden <sup>1)</sup>

Nach J. Newton <sup>2)</sup> und C. A. Coulomb <sup>3)</sup> (1736—1806) hat sich besonders J. L. M. Poiseuille <sup>4)</sup> um die Erforschung der inneren Flüssigkeitsreibung verdient gemacht. Er stellte auf empirischem Wege das nach ihm benannte uns bereits gelaufige Gesetz auf, das der am häufigsten zur Bestimmung der Flüssigkeitsreibung dienenden Transpirationsmethode zugrunde liegt.

## Transpirationsmethode

Läßt man eine Flüssigkeit durch eine genügend lange kreisrunde horizontale Kapillare mit nicht allzu großer Geschwindigkeit hindurchströmen, so gilt nach dem Poiseuilleschen Gesetz für die in der Zeit  $t$  hindurchfließende Flüssigkeitsmenge  $v$  in Kubikzentimeter die Gleichung

$$v = \frac{C(p_1 - p_2)}{l} \cdot t, \quad (243a)$$

wo  $p_1$  und  $p_2$  den Druck an der Eintritts- und Austrittsstelle der Flüssigkeit in bzw. aus der Kapillare bezeichnen,  $p_1 - p_2$  also die treibende Druckdifferenz ist,  $r$  den Radius,  $l$  die Länge der Kapillare und  $C$  nur eine von der Natur der Flüssigkeit und von der Temperatur abhängige Konstante bedeutet. Die theoretische Herleitung des Poiseuilleschen Gesetzes unter Einführung des Reibungs- oder Viskositätskoeffizienten  $\eta$  ist G. G. Stokes <sup>5)</sup>, E. Hagenbach <sup>6)</sup>, F. Neumann <sup>7)</sup> und H. v. Helmholtz <sup>8)</sup> gelungen.

<sup>1)</sup> Als hauptsächlichste Literatur zur inneren Reibung der Flüssigkeiten sei genannt die ungeszeichnete Monographie von M. Brillouin, *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz* 2 Bde., Paris (Gauthier-Villars) 1907, ferner A. Fücken, *Viskosität* in Stahlers Handb. d. Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. III, 1, S. 554—561, Leipzig, S. Veit u. Co. 1913, weiter L. Graetz, *Reibung* in Winkelmans Handb. d. Physik 2. Aufl., Bd. 1, 2, S. 1973—1999, Leipzig, J. A. Barth 1908 und endlich F. Kohlrausch, *Lehrb. d. prakt. Physik*, 11. Aufl., S. 236 bis 261, Leipzig, B. G. Teubner 1910.

<sup>2)</sup> J. Newton: *Philosophiæ naturalis principia mathematica*, Lib. II, Sect. IX, 1687.

<sup>3)</sup> C. A. Coulomb, *Mémoires relatifs à la Physique*, publiés par la Société française de Physique, Bd. I.

<sup>4)</sup> J. L. M. Poiseuille, *C. R.* 11, 961—967, 1041—1048 (1840), 12, 112—115 (1841), 15, 1167 (1842).

<sup>5)</sup> G. G. Stokes, *Cambridge Phil. Trans.* 8, 304 (1847).

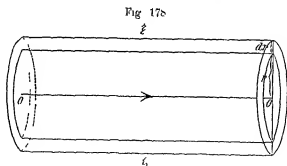
<sup>6)</sup> E. Hagenbach, *Ann. d. Phys.* (2) 159, 385 (1860).

<sup>7)</sup> F. Neumann, *Einleitung in die theoretische Physik*, S. 346, Leipzig, B. G. Teubner 1888.

<sup>8)</sup> H. v. Helmholtz, *Wien. Ber.* 40, 607 (1869).

Wir stellen uns zur Ableitung des Poiseuilleschen Gesetzes eine sehr lange, enge Kapillare vor, in der die Flüssigkeit in regelmäßiger Weise mit mäßiger Geschwindigkeit ströme. Wir denken uns insbesondere, daß die Flüssigkeitsteilchen alle nur parallel der Kapillarachse strömen, nicht aber auch Flüssigkeitsbewegungen in einer zur Kapillarachse senkrechten Ebene (Kapillarschnitt) vorhanden sind, wie sie bei Existenz von Flüssigkeitswirbeln auftreten müßten. Wenn wir uns um die Kapillarachse Zylindermantelflächen mit steigendem Radius, der natürlich stets kleiner als der Radius der Kapillare sein muß, konstatieren denken, so möge die Flüssigkeit innerhalb des ringförmigen, zwischen zwei Zylindermantelflächen gelegenen Raumes durchaus nur parallel der Kapillarachse strömen, nicht aber Flüssigkeit von einem ringförmigen Raum in den nächsten inneren oder äußeren benachbarten Ringraum übertreten. Während die Geschwindigkeitsrichtung in allen Punkten der Kapillare die gleiche ist, gilt dies nicht für die Größe der Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der Strömung ist vielmehr in der Kapillarachse am größten und nimmt in einer Ebene senkrecht zur Kapillarachse nach allen Seiten in gleicher Weise bei Annäherung an die Kapillarwand ab, bis die Geschwindigkeit der Flüssigkeit unmittelbar an dieser gleich Null ist. Geht man aber die Kapillarachse oder eine zu ihr parallele Gerade lang, so findet keine Variation der Geschwindigkeit statt. Bei unseren Betrachtungen setzen wir selbstverständlich voraus, daß sich ein vollkommen stationärer Zustand herausgebildet hat, d. h. daß sich im Laufe der Zeit die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsströmung in keinem Punkt der Kapillare der Richtung und Größe nach verändert.

Wir schneiden uns nun aus dem kapillaren Hohlraum einen elementaren Ringraum folgendermaßen heraus (Fig. 178)



Wir legen um die Kapillalachse  $OO$  in der Entfernung  $r$  und  $r + dr$ , jedoch noch innerhalb des Kapillarahohlraumes, zwei Zylindermantelflächen von der Länge  $\xi$ , die zwischen sich einen Hohlraum von



der Größe  $2\pi r \xi \, dr$  (Differential des Zylindervolumens  $r^2 \pi \xi$ ) einschließen. In der Entfernung  $r$  von der Kapillalachse strömt die Flüssigkeit in der ganzen Ausdehnung der Kapillare mit der konstanten Geschwindigkeit  $u$ . Wir wollen nun zunächst einmal das Gesetz herleiten, nach dem die Geschwindigkeit mit der Entfernung  $r$  von der Kapillalachse variiert. Zu diesem Zwecke haben wir zu beachten, daß die Flüssigkeit in den Ringraum  $2\pi r \xi \, dr$  mit der Geschwindigkeit  $u$  eintritt, ihn mit dieser konstanten Geschwindigkeit  $u$  durchströmt und endlich auch mit dieser verläßt. Der Bewegungszustand dieses betrachteten Flüssigkeitsteiles bleibt also unverändert, folglich müssen sich die während des Stromens der Flüssigkeit durch den Ringraum auf die Flüssigkeit ausgeübten Kräfte gegenseitig kompensieren. Es wirken nun zunächst auf die innere und äußere Zylinderfläche Reibungskräfte, und zwar wird auf die innere Zylinderfläche von der nachstinneren Flüssigkeitsschicht nach Gl (200)<sup>1)</sup> die Kraft

$$R_1 = -2\pi r \xi \eta \frac{du}{dr}$$

ausgeübt, da  $2\pi r \xi$  die Zylinderfläche und  $\frac{du}{dr}$  das Geschwindigkeitsgefälle senkrecht zur Stromungsrichtung ist. Auf die äußere Zylinderfläche wird die Kraft

$$R_2 = R_1 + \frac{dR_1}{dr} dr$$

ausgeübt, die jedoch im entgegengesetzten Sinne wie die Kraft  $R_1$  wirkt. Insgesamt wirken also auf die in dem genannten Ringraum stromende Flüssigkeit kontinuierlich die Reibungskräfte.

$$R_1 - R_2 = -\frac{dR_1}{dr} dr = 2\pi \xi \eta \frac{d}{dr} \left( r \frac{du}{dr} \right) dr$$

in Richtung der positiven X-Achse ein, die wir mit der Stromungsrichtung von links nach rechts (Fig. 178) zusammenfallen lassen wollen. Zur Ueberwindung der Reibungskraft, die auf die in dem Ringraum stromende Flüssigkeit ausgeübt wird, dient das Druckgefälle, das in der Flüssigkeit längs der Kapillalachse herrscht. Wir nennen den Druck in der linken begrenzenden vertikalen Querschnittebene unseres Ringzylinders  $p_1$ . Es wird dann auf die linke Grenzfläche des Ringzylinders die Kraft  $2\pi r dr p_1$  ausgeübt ( $2\pi r dr$  ist das Differential des Kreisinhaltes  $r^2 \pi$ ). Auf die rechte Grenzfläche wirkt analogerweise die

<sup>1)</sup> Stimmt die Richtung der Kraft mit der Richtung der positiven X-Achse überein, so wird sie positiv gerechnet. Die Richtung der Flüssigkeitsströmung fällt mit der der positiven X-Achse zusammen.

Kraft  $-2\pi r dp_2$ , wo der Druck  $p_2$  in dieser Grenzfläche gegeben ist durch die Gleichung

$$p_2 = p_1 + \frac{dp}{dr} \cdot \xi$$

In unserem angenommenen Falle der Stromung von links nach rechts (Fig. 178) ist natürlich  $\frac{dp}{dr}$  negativ. Die gesamte in Richtung der Stromung wirkende Kraft, die infolge des Druckgefalles auf die Flüssigkeit im Ringzylinder ausgeübt wird, ist somit

$$2\pi r dr (p_1 - p_2) = -2\pi r \xi \frac{dp}{dr} dr$$

Wegen der Kompensation aller an dem elementaren Ringzylinder angränzenden Kräfte muß die Summe der aus der Reibung und dem Druckgefalle sich ergebenden Kräfte gleich Null sein. Es ist somit weiter

$$-2\pi r \xi \frac{dp}{dr} dr + 2\pi r \eta \frac{du}{dr} \left( r \frac{du}{dr} \right) dr = 0$$

bzw

$$r \frac{dp}{dr} - \eta \frac{du}{dr} \left( r \frac{du}{dr} \right) = 0$$

Wir nehmen nun weiter eine lineare Veränderung des Druckes beim Fortschreiten langs der Kapillarachse an und setzen den mit  $r$  unveränderlichen, konstanten Wert des Druckgefalles  $\frac{dp}{dx} = A$ . Mit anderen Worten nehmen wir für  $p$  die Gleichung

$$p = Ar + B$$

an. Es wird unter dieser Annahme weiter aus unserer letzten Gleichung

$$A - \eta \frac{d}{dr} \left( r \frac{du}{dr} \right) = 0$$

Integrieren wir dies nach  $r$ , so bekommen wir

$$\frac{Ar^2}{2} - \eta r \frac{du}{dr} = \text{Konst.} \quad \text{bzw.} \quad \frac{Ar}{2} - \eta \frac{du}{dr} = \frac{\text{Konst.}}{r}$$

Durch nochmalige Integration nach  $r$  wird dies weiter

$$\frac{Ar^2}{4} - \eta u = K_1 \ln r + K_2,$$

wenn wir die erste Integrationskonstante  $K_1$ , die zweite  $K_2$  nennen. Da für  $r = 0$  (in der Kapillarachse) die Größe  $\ln r$  negativ unendlich wird,  $u$  aber nicht unendlich werden kann, so muß  $K_1$  den Wert Null

haben. Da weiter an der festen Kapillariwand ( $r = r_1$ , Kapillarihalbmesser) die Geschwindigkeit  $u$  gleich Null wird, so ergibt sich die Größe  $A_2$  zu  $\frac{Ar_1^2}{4}$ . Für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $u$  der Flüssigkeitsströmung von der Entfernung von der Kapillariachse bekommen wir also endlich die Gleichung

$$u = -\frac{A}{4\eta} (r_1^2 - r^2) \quad (244)$$

Mit Hilfe von Gl (244) können wir leicht das pro Zeiteinheit durch die Kapillare hindurchströmende Flüssigkeitsvolumen bestimmen. Durch das ringförmige Querschnittselement  $2\pi r dr$  strömt pro Sekunde das Flüssigkeitsvolumen

$$2\pi r u dr = -\frac{\pi A}{2\eta} (r_1^2 - r^2) r dr$$

Durch den ganzen Querschnitt strömt somit das Flüssigkeitsvolumen

$$\begin{aligned} -\frac{\pi A}{2\eta} \int_0^{r_1} (r_1^2 - r^2) r dr &= -\frac{\pi A}{2\eta} \left[ \frac{r_1^2 r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right]_0^{r_1} = \\ &= -\frac{\pi A}{2\eta} \left[ \frac{r_1^4}{2} - \frac{r_1^4}{4} \right] = -\frac{\pi A r_1^4}{8\eta} \end{aligned}$$

Bedenken wir, daß infolge des linearen Druckfalles die Gleichung

$$A = \frac{dp}{dz} = \frac{p_2 - p_1}{l} = -\frac{(p_1 - p_2)}{l}$$

gilt, wo  $l$  die Länge der Kapillare,  $p_1$  und  $p_2$  der Druck zu Anfang und am Ende der Kapillare ist, berücksichtigen wir ferner noch die Proportionalität zwischen durchfließendem Flüssigkeitsvolumen  $v$  und Zeit  $t$  und schreiben wir endlich für den Kapillariadius allgemein  $r$ , so bekommen wir schließlich das Poiseuillesche Gesetz

$$v = \frac{\pi}{8\eta} \frac{(p_1 - p_2) r^4 t}{l} \quad (243 b)$$

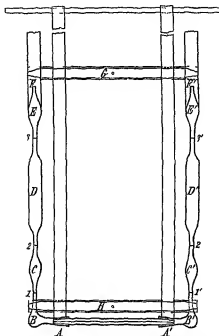
Vergleichen wir die beiden Gl (243 a und b), so sehen wir, daß die Konstante  $C$  des empirisch von Poiseuille ermittelten Gesetzes gleich  $\frac{\pi}{8\eta}$  ist. Aus der Messung des durch eine Kapillare von bekannten Dimensionen in bekannter Zeit bei bekanntem Druckgefälle fließenden Flüssigkeitsvolumens kann man also, wie wir schon aus dem entsprechenden Kapitel über Gase wissen, den absoluten Wert des Reibungskoeffizienten  $\eta$  ermitteln.

Die Zahl der Apparatkonstruktionen zur Bestimmung von  $\eta$  der

Flüssigkeiten nach der Transpnationsmethode ist eine sehr große Wir geben in Fig 179 den Apparat von T E Thoipe und J W Rodger<sup>1)</sup> wieder, in einer verbesserten Form, die ihm E C Bingham und G F White<sup>2)</sup> gegeben haben

• Man sieht die Glaskapillare  $AA'$ , welche die beiden vertikalen Schenkel des Apparates verbindet Die Enden des kapillaren Glas-

Fig 179



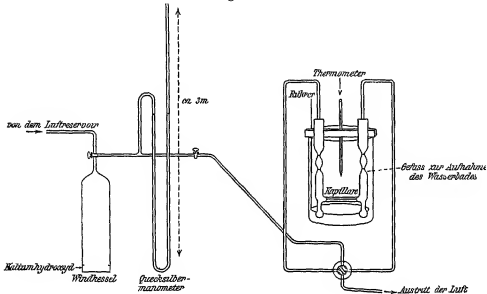
stückes sind unter konischer Verjüngung abgeschliffen und passen in entsprechende Schliffstücke der beiden Schenkel Länge und Durchmesser der Kapillare werden entweder direkt optisch oder durch Auswagen der Kapillare mit Quecksilber ermittelt Jeder der beiden Schenkel enthält ein genau ausgemessenes Flüssigkeitsreservoir  $D$  bzw  $D'$  zwischen zwei Marken (2, 3 bzw  $2'$ ,  $3'$ ) und zwei Ausbauchungen  $E$  und  $C$  bzw  $E'$  und  $C'$  Bei  $F$  und  $F'$  sind Fallen vorgesehen, welche dazu dienen sollen, Staubteilchen aus Gummischläuchen u dgl., die die Kapillare (Durchmesser 0,025 cm) verstopfen konnten, zurückzuhalten Der ganze Apparat wird auf einem Gestelle in einen Thermostaten genau bekannter Temperatur (auf  $0,01^\circ$  konstant) gebracht,

<sup>1)</sup> T E Thoipe u J W Rodger, Phil Trans A, 185, 397 (1894), Proc. Roy Soc 60, 152 (1896)

<sup>2)</sup> E C Bingham u G F White, ZS f phys Chem 80, 677 (1912)

da die Konstante  $\eta$  stark von der Temperatur abhängig ist. Man füllt den Apparat etwa mit soviel Flüssigkeit, daß das Volumen von der Stelle  $F$  (linker Schenkel) bis zur Marke  $1'$  im rechten Schenkel von ihr erfüllt wird. Man laßt die Flüssigkeit unter ihrem eigenen Schwerdruck oder unter diesem vermehrt um einen genau bekannten, auf der Flüssigkeit lastenden Luftüberdruck durch die Kapillare fließen und notiert genau die Zeit, welche zwischen dem Passieren des Flüssigkeits-

Fig 180 a



meniskus zwischen den Marken 3 und 2 verläuft. Die Art der Druckgebung ist aus der Fig 180 a ersichtlich.

Fig 180 a stellt die Versuchsanordnung dar, wie sie im großen und ganzen von E. Bosc<sup>1)</sup>, E. Bosc und D. Rauert<sup>2)</sup>, F. A. Willers<sup>3)</sup>, W. Sorkau<sup>4)</sup> und M. W. Neufeld<sup>5)</sup> verwendet worden ist. Von einem Reservoir, in dem die Luft unter geeignetem Druck steht, gelangt dieselbe zu einem mit einem Trockenmittel versehenen Windkessel mit Drieweghahn, von da geht sie über ein Quecksilberbarometer zu einem Umschalt-Apparat aus Messing nach W. Plato, der bei der Apparatur von M. W. Neufeld Verwendung fand. Dieser Umschalt-

<sup>1)</sup> E. Bosc, Phys. ZS. 10, 32 (1909).

<sup>2)</sup> E. Bosc und D. Rauert, Phys. ZS. 10, 406—409 (1909).

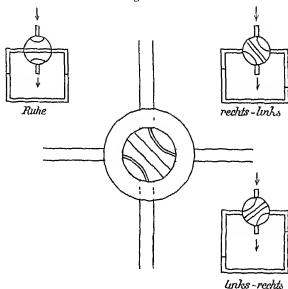
<sup>3)</sup> F. A. Willers, Phys. ZS. 10, 244 (1909).

<sup>4)</sup> W. Sorkau, Phys. ZS. 12, 562—593 (1911), 13, 807—820 (1912), 14, 759 (1913), Inaug. Diss. Gießen 1912.

<sup>5)</sup> M. W. Neufeld, Dr.-Ing. Dissert. Danzig 1913, Phys. ZS. 14, 646 (1913).

hahn (Fig 180b) besteht aus dem messingenen Hahnkruken mit vier Ansatzröhren und dem eingeschliffenen messingenen Hahnkörper mit drei Kanälen. Die beiden nach rechts und links abgehenden Röhren sind mit den beiden Apparatschenkeln, das hintere Ansatzrohr mit dem Druckreservoir, das vordere mit der freien Atmosphäre verbunden. Fig 180b erläutert die Verwendung des Hahnes, mit dessen Hilfe man

Fig 180b



die Flüssigkeit entweder von links nach rechts oder umgekehrt fließen lassen kann (bzw Druckausgleich in beiden Schenkeln herbeiführt). Das Gefäßvolumen zwischen den Marken 2, 3 und 2', 3' in Kubikzentimeter muß, wie erwähnt, genau bekannt sein, wenn man den absoluten Wert von  $\eta$  feststellen will. Man nimmt natürlich den Mittelwert aus den beiden Versuchen mit entgegengesetzter Stromungsrichtung.

Was nun endlich die Messung der Druckdifferenz  $p_1 - p_2$  an den Enden der Kapillare anlangt, so ist dieselbe bei den geschilderten Apparaten gleich der mittleren Niveaudifferenz der beiden Flüssigkeitsschenkel während eines Versuches multipliziert mit dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit mal 980 (Zahl der Dynen pro Gramm) vermehrt um den treibenden Luftdruck in Dynen zu setzen<sup>1)</sup>. Es ist ohne

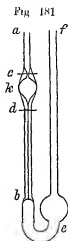
<sup>1)</sup> Betreffe der Korrekturen, die bei solchen Apparaten anzubringen sind, bei denen die aus der Kapillare entstehende Flüssigkeit unmittelbar in Luft statt in ein Flüssigkeitsreservoir austritt, siehe die Arbeiten von E. Hagenbach, Ann.

weiteres klar, daß man den eben geschilderten Apparat zu relativen Viskositätsmessungen verwenden kann, indem man zunächst mit einer Eichflüssigkeit, am besten Wasser, arbeitet, deren  $\eta$ -Wert man bei der Versuchstemperatur gleich 100 setzt. Läßt man dann die zu untersuchende Flüssigkeit unter sonst gleichen Versuchsumständen durch den gleichen Apparat laufen, so verhalten sich die Zähigkeiten von Wasser und Flüssigkeit ebenso wie die beobachteten Ausflußzeiten gleicher Volumina. Es ergibt sich somit für den relativen Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit, bezogen auf Wasser:

$$\frac{\eta_{fl}}{100} = \frac{t_{fl}}{t_w}$$

Bedauf es zum Durchdrücken der Flüssigkeit durch die Kapillare (weiteres Lumen) keines großen Druckfalles als des durch die Niveaudifferenz der Flüssigkeit in beiden Apparatenschenkeln verursachten, so bedient man sich häufig des von W Ostwald und R Luther<sup>1)</sup> angegebenen, in Fig 181 dargestellten Viskosimeters.

Man füllt das Viskosimeter von *f* aus durch Saugen an einem Gummischlauch bei *a* bis über die Marke *c* hinauf und läßt auslaufen. Man beobachtet das Passieren des Meniskus durch die Marken *c* und *d*. Andere hiehergehörige Formen von Viskosimetern siehe z B bei F Kohlrausch<sup>2)</sup>, Sv Arrhenius<sup>3)</sup>, W R Bousfield<sup>4)</sup>, Determann<sup>5)</sup>, H P Gurney<sup>6)</sup>, K Beck<sup>7)</sup> und E W Washburn u G Y Williams<sup>8)</sup>, speziell für flüchtige Flüssigkeiten die Apparate von



d Phys (2), 109, 34 (1860), M Couette, Ann chim phys (6), 21 493 (1890) J de phys (3), 9 560 (1890), L R Wilberforce, Phil Mag (5), 31, 407 (1891) (4) H Knibbs, Berl 21, 774, 775 (1897), E Ginnseisen, Abh Phys Techn Reichsanstalt, Bd 4, 153 (1897) und A J Batschinski, ZS f phys Chem 54, 645 (1913), der einen entgegengesetzten Standpunkt als Ginnseisen einnimmt. Wegen weiterer geringer Korrekturen dafür, daß in den beiden Enden der Kapillare die in dem Poiseuilleschen Gesetz vorausgesetzte regelmäßige Stromung noch nicht vorhanden ist, siehe die bereits erwähnte, sehr interessante Arbeit von M Couette, sowie die erwähnte Monographie Billouins.

<sup>1)</sup> W Ostwald, R Luther u K Drucker, Physikochemische Messungen, 3. Aufl., S 282, Leipzig, W Engelmann 1910

<sup>2)</sup> F Kohlrausch, Lehrbuch d prakt Phys., 11. Aufl., S 255

<sup>3)</sup> Sv Arrhenius, ZS f phys Chem 1, 285 (1887)

<sup>4)</sup> W R Bousfield, ZS f phys Chem 53, 303 (1905)

<sup>5)</sup> Determann, Münchener med Wochenschr 23 (1907)

<sup>6)</sup> H P Gurney, J Amer Chem Soc 34, 24 (1912)

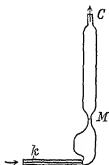
<sup>7)</sup> K Beck, ZS f phys Chem 58, 425 (1907)

<sup>8)</sup> E W Washburn u G Y Williams, J Amer Chem Soc 35, 737 bis 750 (1913)

W Ostwald und R Luther<sup>1)</sup>, sowie von J P Kuenen und S W Visser<sup>2)</sup>

Die genannten Apparate werden alle bei Drucken von höchstens einigen Atmosphären und einem mehr oder minder großen Temperaturbereich verwendet. Speziell bei tiefen Temperaturen untersuchten verflüssigte Gase L M J Steel<sup>3)</sup> (Chlormethyl), C Foich<sup>4)</sup> (flüssige Luft), D Mc Intosh und B D Steele<sup>5)</sup> (HCl, HBr, HJ, H<sub>2</sub>S), H Kamerlingh Onnes, C Doisman und S Weber<sup>6)</sup> (H<sub>2</sub>), H Kamerlingh Onnes und

Fig. 182



S Weber<sup>7)</sup> (He). Bei hohen Temperaturen arbeiteten mit Flüssigkeiten hauptsächlich A Heydweilke<sup>8)</sup> (organische Flüssigkeiten bis ca 180°), M de Haas<sup>9)</sup> (Wasser bis 153°) und K R Koch<sup>10)</sup> (Quecksilber bis 340°), während J Brinhes und J Dussy<sup>11)</sup>, sowie L Rotunjanz<sup>12)</sup> den flüssigen Schwefel und K Beck<sup>13)</sup>, R Lorenz und H T Kalmus<sup>14)</sup>, sowie H M Goodwin und R Mailey<sup>15)</sup> die Zähigkeit geschmolzener Salze untersuchten. Der Apparat, den Lorenz und Kalmus benutzten, ist in Fig. 182 dargestellt. — Der Apparat aus schwer schmelzbarem Glase zeigt eine Kapillare (4—10 cm lang, 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser) und eine Marke *M*. Man taucht den Apparat bis *M* in die Schmelze, gibt bei *C* Unterdruck und beobachtet die Zeit, in der die Salzschnmelze bis zur Marke *M* steigt.

Bei hohen Drucken wurde die Reibung von Flüssigkeiten nach der Transpirationsmethode namentlich von W C Röntgen<sup>16)</sup> (Wasser), E Warburg und A von Babo<sup>17)</sup> (flüssige CO<sub>2</sub>), E Warburg und

<sup>1)</sup> W Ostwald, R Luther u K Dünker, Physikochem. Messungen, 3. Aufl., S. 298.

<sup>2)</sup> J P Kuenen u S W Visser, Comm. Lab. of Phys. Leiden, 136 (1913).

<sup>3)</sup> L M J Steel, Comm. Lab. of Phys. Leiden 2 (1891).

<sup>4)</sup> C Foich, Phys. ZS. 1, 177 (1900).

<sup>5)</sup> D Mc Intosh u B D Steele, Phil. Trans. A, 205, 99 (1905).

<sup>6)</sup> H Kamerlingh Onnes, C Doisman u S Weber, Comm. Lab. of Phys. Leiden, Nr. 134 (1913).

<sup>7)</sup> H Kamerlingh Onnes u S Weber, Comm. Lab. of Phys. Leiden, Nr. 134 (1913).

<sup>8)</sup> A Heydweilke, Ann. d. Phys. (3), 155, 561 (1891), 59, 193 (1896).

<sup>9)</sup> M de Haas, Verslagen d. kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, 1893/94, S. 123.

<sup>10)</sup> K R Koch, Ann. d. Phys. (3), 14, 1 (1881).

<sup>11)</sup> J Brinhes u J Dussy, C. R. 118, 1045 (1894).

<sup>12)</sup> L Rotunjanz, ZS. f. phys. Chem. 62, 609 (1908).

<sup>13)</sup> K Beck, ZS. f. phys. Chem. 55, 409–425 (1907).

<sup>14)</sup> R Lorenz u H T Kalmus, ZS. f. phys. Chem. 59, 244 (1907).

<sup>15)</sup> H M Goodwin u R Mailey, Phys. Rev. 20, 28 (1908).

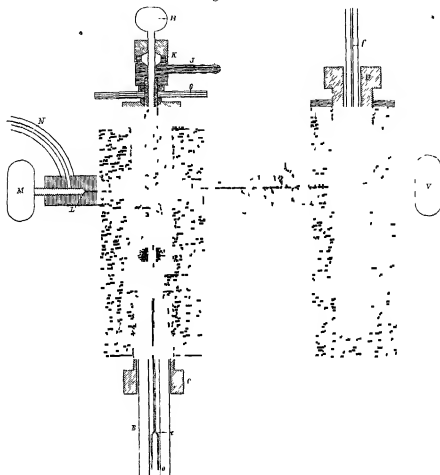
<sup>16)</sup> W C Röntgen, Ann. d. Phys. (3), 22, 510 (1884).

<sup>17)</sup> E Warburg u E v Babo, Ann. d. Phys. (3), 17, 390 (1882).



J Sachs<sup>1)</sup> (Wasser bis 150 Atm), R Cohen<sup>2)</sup> (Wasser bis 900 Atm) und L Hauße<sup>3)</sup> (Wasser) untersucht Wu bringen in den Fig 183

Fig 183



und 184 die Apparatur, mit der Warburg und Babo den  $\eta$ -Wert von flüssiger Kohlensäure bis in die Nähe des kritischen Punktes bestimmten

Der eigentliche gläserne Reibungsapparat (Fig 184) besteht aus einem 5 mm starken, unten zugeschmolzenen Glasrohr B, das bis  $d'$  mit Quecksilber gefüllt ist. In dieses taucht der Apparatteil  $defg$ , der aus der Meßrohre  $de$ , der Kapillare  $fc$  und dem in eine mit seitlichen

<sup>1)</sup> E Warburg u J Sachs, Ann d Phys (3), 22, 518 (1884)

<sup>2)</sup> R Cohen, Ann d Phys (9), 45, 666 (1892)

<sup>3)</sup> L Hauße, Ann d Phys (4), 5, 597 (1901)

Fig 184



Lochern versehene Kugel endigenden oberen Teil *fg* besteht. Der Meßraum trägt drei aus Platindraht bestehende Marken 0, 1 und 2. Das Glasrohr *B* ist mittels des Lederringes *f*, des Kautschuk- und Messingringes *b* und *c* sowie der Verschlussschraube *c'* in dem stählernen Klotz *A* (Fig 183) eingedichtet. Dieser letztere trägt links das Ansatzrohr *g* mit Schraubenventil *M* und der zu dem  $\text{CO}_2$ -Reservoir führenden Rohrleitung *N*, rechts das Ansatzrohr zu einem uns in der Konstruktion gelaufenen Stickstoffpiezometer, das als Manometer dient. Die Bewegung der  $\text{CO}_2$  durch die Kapillare wird durch folgende Einrichtung ermöglicht. Der Kopfteil des Apparates besteht nämlich aus einer Verschlussschraube *D* mit anschließendem Zylinder *E*, der eine horizontale Bohrung bei *n* aufweist. Dieser Zylinder dient gewissermaßen als äußerer Hahnkörper. An seinem unteren Ende ist der Kopf des Reibungsapparates befestigt, in dem das mit einem Gummischlauch *i* geschützte Glasrohr mittels der Schraube *h* an *E* angeschraubt wird. Ein Fortsatz von *h* trägt eine Kappe *l* mit seitlichen, den Lochern von *g* entsprechenden Bohrungen. Diese Kappe verhindert eine Vertikalbewegung von *defg*. In dem Zylinder *E* befindet sich ein innerer Hahnkörper *F*, der durch den Hebel *G* gedreht werden kann und eine Bohrung bei *n'* besitzt. Die obere Oeffnung von *F* wird durch das Schraubventil *H* mit Stopfbüchse *K* verschlossen. Bei der in Fig 183 gezeichneten Stellung ist der von der Schaubspitze *P* beginnende, durch die Bohrung von *F* und den gläsernen Apparat hindurch bis an die Quecksilberkappe in der Meßhöhe reichende Innenraum mit dem Außenraum durch *n* in Verbindung. Dreht man *F* mittels *G* um  $90^\circ$ , so ist die Kommunikation aufgehoben. Man füllt nun bei Kommunikation beider Räume durch Destillation den ganzen Apparat mit flüssiger  $\text{CO}_2$  an, nun *B* ist in seinem untersten Teil bis *d'* mit Quecksilber gefüllt. Man dreht sodann *F* um  $90^\circ$ , unterbricht also die Kommunikation der beiden genannten Räume und läßt durch Luft des Hahnes *H* vergasende Kohlensäure bei *J* austreten, bis das Quecksilber in der Meßhöhe *d'e* zu einer gewünschten Höhe gestiegen ist<sup>1)</sup>. Schließt man *H* und stellt durch Drehung von *G* Kommunikation der beiden

<sup>1)</sup> Die vergaste  $\text{CO}_2$  wird aufgetaucht und volumetrisch gleichzeitig mit der durch sie bewirkten Druckverminderung am Manometer gemessen. Die Daten werden zu Dichtebestimmungen verwendet.

Apparaträume hei, so strömt  $\text{CO}_2$  vom Außerraum durch  $na'$  nach innen und durch die Löcher der Kugel  $g$  und gleichzeitig fließt flüssige  $\text{CO}_2$  durch die Kapillare von oben nach unten. Das Heben und Senken des Quecksilbers kann stets durch Austretenlassen von etwas  $\text{CO}_2$  wieder bewirkt werden. Der ganze Apparat befindet sich bis auf den Kopfteil in einem Thermostaten, die Ablesungen werden direkt durch das Glas hindurch gemacht.

Ein anderer, sehr schöner Reibungsapparat zur Messung von Flüssigkeiten und Gasen unter hohen Drucken ist der auf einer Methode A. O. Rankines<sup>1)</sup> beruhende, moderne Apparat von P. Phillips<sup>2)</sup>, dessen Beschreibung hier zu weit führen würde.

Sehr interessante Erscheinungen treten bei dem Fließen einer Flüssigkeit durch eine Kapillare ein, wenn man die treibende Druckdifferenz solange vergrößert, bis die Erscheinungen infolge zu raschen Stromens nicht mehr das Poiseuillesche Gesetz befolgen. Man hat es dann zum Unterschied von der Poiseuilleschen Reibung mit der turbulenten oder hydraulischen Reibung<sup>3)</sup> zu tun, deren genauere Erforschung auch dem physikalischen Chemiker interessantes bringen wird. Wir wollen bei Besprechung der hydraulischen Reibung nur die Abhängigkeit der Ausflüßmengen oder der Ausflüßgeschwindigkeiten, bzw. Ausflüßzeiten von Flüssigkeiten durch Kapillaren in Abhängigkeit von Temperatur und Druck betrachten und verweisen wegen der Beziehung dieser Daten auf den Viskositätskoeffizienten  $\eta$  auf eine Arbeit von Th. v. Kármán<sup>4)</sup>.

Die ersten Untersuchungen über turbulente Reibung stammen von E. Hagen<sup>5)</sup>. Hagen ließ durch ein Rohr bekannten Durchmessers bei konstanter Druckdifferenz Wasser bei verschiedenen Temperaturen strömen und beobachtete die pro Zeiteinheit ausgeflossenen Wassermengen. Seine Versuchsergebnisse für ein Rohr von 47,2 cm Länge und 0,28 cm Durchmesser zeigt die Kurventafel (Fig. 185).

Als Abszissen sind Temperaturen, als Ordinaten Zahlen aufgetragen, die den pro Zeiteinheit durch die Rohre fließenden Wassermengen proportional sind. Jede einzelne Kurve bezieht sich auf eine konstante treibende Druckdifferenz, die in Zoll Wasser jeder Kurve beigeschrieben ist. Bei kleiner Druckdifferenz (1,08" und 1,58") steigt die Ausflüß-

<sup>1)</sup> A. O. Rankine, Proc. Roy. Soc. A 88 265—276 (1910) Phys. Zs. 11, 497 (1910).

<sup>2)</sup> P. Phillips, Proc. Roy. Soc. A 87, 49—61 (1912).

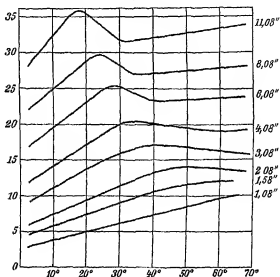
<sup>3)</sup> Vgl. hierzu hauptsächlich M. Brillouin l. c. S. 196—224 und W. Seitz, Inaug. Diss. Gießenwald 1912.

<sup>4)</sup> Th. v. Kármán, Phys. Zs. 19 283 (1911).

<sup>5)</sup> E. Hagen, Abh. d. Kgl. Akad. d. Wiss. Berlin 1854.

menge mit steigender Temperatur andauernd an. Es kommt dies daher, daß der Reibungskoeffizient  $\eta$  bei allen Flüssigkeiten mit steigender Temperatur abnimmt. Vornehmlich man bei konstanter Temperatur, z. B. bei  $20^\circ$ , den Druck von  $1,08''$  in  $1,58''$ , so wächst die ausgeflossene Wassermenge proportional dem Druck, es gilt das Poiseuillesche Gesetz. Geht man in demselben Rohr zu höheren Drücken über, so

Fig. 185



sieht man, daß die Kurven ein Maximum mit darauffolgendem Minimum zeigen. Nach dem Minimum steigt die Kurve zwar an, aber viel weniger stark als vor dem Maximum. Es läßt sich zeigen, daß nur vor Erreichung des Maximums die stark von der Temperatur abhängige Poiseuillesche Reibung, dagegen nach dem Minimum die weniger temperaturabhängige turbulente Reibung besteht und auf der Verbindungslinie zwischen Maximum und Minimum ein Hin- und Herpendeln zwischen beiden Zuständen statthat.

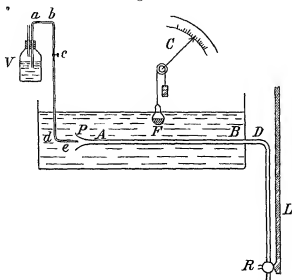
Wir werden uns die Verhältnisse am leichtesten klar machen, wenn wir vorläufig die Isobaren von Fig. 185 verlassen und uns die Verhältnisse bei konstanter Temperatur näher betrachten. Hierzu ist besonders ein Apparat von O. Reynolds<sup>1)</sup> geeignet, der durch Fig. 186 veranschaulicht wird.

In einem Wasserbad befindet sich eine 1,50 m lange Glasröhre  $AB$ , deren eines Ende eine holzerne erweiterte Einflußstelle  $P$  trägt, während

<sup>1)</sup> Osborne Reynolds, Phil. Trans. 174, 995 (1883), 177 (I), 171 (1886)

das andere durch die Badwandung hindurchgeht und einen den Ausfluß regulierenden Hahn  $R$  mit Stellhebel  $L$  trägt.  $V$  ist eine Flasche mit Permanganatlösung, die durch die Glasröhre  $abde$  in feinem, durch den Quetschhahn  $c$  regulierbarem Stahl ausfließen kann und dazu dient, die

Fig 186



Stromlinien in  $AB$  sichtbar zu machen. Die pro Zeiteinheit durch  $AB$  ausfließende Wassermenge kann man ungefähr vermittle des ausbalancierten Schwimmers  $F$  messen, der seine Bewegung mittels Zeigers auf einer Skala erkennen läßt. Wenn man den Hahn  $R$  so stellt, daß das Wasser nur ganz langsam ausfließt, so bewegt sich der Permanganatstrahl nur langs der Achse  $AB$ , ohne sich mit der übrigen Flüssigkeit zu vermischen, hindurch (Fig 187a), es heißt durch das Be-

Fig 187a

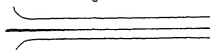


Fig 187b



wegungszustand, wie er bei der Poiseuilleschen Reibung vorausgesetzt wird.

Vergrot man jedoch die Geschwindigkeit beträchtlich, so bleibt der gefärbte Flüssigkeitsstrahl nur am Anfang der Kapillare scharf definiert und gerade, bildet bald zahlreiche Wirbel und mischt sich dann rasch mit der übrigen Flüssigkeit (Fig 187b). Wir haben es mit dem turbulenten Zustand zu tun, für den das Poiseuillesche Gesetz, wie

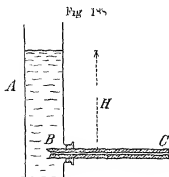
man aus der Heilertung sieht, nicht gelten kann. O. Reynolds zeigte, daß die Turbulenz auftritt, wenn eine kritische Geschwindigkeit  $U$  erreicht wird, die sich etwa zu

$$U = \frac{2000 \eta}{2,8 \delta}$$

ergab, wo  $r$  der Radius der Röhre und  $\delta$  die Flüssigkeitsdichte ist.

In sehr einfacher Weise kann man auch die Variation der Ausflußgeschwindigkeit mit folgendem von M. Brillouin<sup>1)</sup> angegebenen Apparat erreichen (Fig. 188).

Eine horizontale Kapillare von 1 mm Durchmesser und 30 cm Länge ist mit einem Kautschukstopfen in einem Standzylinder befestigt, der



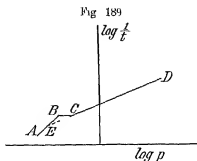
ist bis zur Höhe  $H = 30$  cm über der Kapillare mit Quecksilber gefüllt. Laßt man das Quecksilber ausfließen, so wird seine Ausflußgeschwindigkeit mit sinkender Höhe sich vermindern. Während sie zuerst bis  $H = 15$  cm über dem kritischen  $U$  liegt, also hydraulischer Zustand in der Kapillare eintritt, ist sie bei  $H = 6$  cm schon so gering, daß eine Poiseuillesche Reibung vorhanden ist, während im Zwischengebiet  $H = 15$  bis  $H = 6$  cm bald hydraulischer, bald Poiseuillescher Zustand auftritt. Wenn der Strahl im hydraulischen Zustand ausfließt,

so ist seine Oberfläche nach dem Austritt aus der Kapillare nicht glatt, sondern gekrauselt. Ist der Druck von 15 cm Hg unterschritten, so sinkt die Geschwindigkeit erstmalig unter die kritische, die Amplitude<sup>2)</sup> des Quecksilberstrahls wird groß und er bekommt eine glatte Oberfläche. Da jedoch durch das Fortfallen der Wübel in der Kapillare der zu überwindende Widerstand kleiner geworden ist, steigt sich wieder die Ausflußgeschwindigkeit über die kritische, es tritt der hydraulische Zustand wieder ein, die Amplitude des Strahls wird wieder kleiner, seine Oberfläche gekrauselt u. s. f. Das Hin- und Herpendeln des durch die Kapillare fließenden Quecksilbers zwischen hydraulischem und Poiseuilleschem Zustand dauert so lange, bis bei  $H = 6$  cm nur mehr der letztere stabil ist. Es muß jedoch bemerkt werden, daß auch der Übergangszustand für jede Flüssigkeit, jede Kapillare und jede Temperatur wohl definiert und gut reproduzierbar ist. Sehr bequem übersieht man die Ver-

<sup>1)</sup> M. Brillouin, l. c. S. 203.

<sup>2)</sup> Amplitude = horizontale Entfernung von dem Kapillarende bis zur Auftreffstelle des Quecksilberstrahls auf der Standfläche des Zylinders (Fig. 188).

hältnisse, bei konstanter Temperatur (Isotherme), wenn man nach O Reynolds den Logarithmus der treibenden Druckdifferenz in Atmosphären oder Kilogramm/Quadratcentimeter als Abszisse und den Logarithmus des reziproken Wertes der Ausflußzeit für eine konstante Flüssigkeitsmenge bei konstanter Temperatur und konstantem Apparat als Ordinate aufträgt. Die als Ordinaten verwendeten Größen sind dann den Ausflußgeschwindigkeiten proportional. Wir denken uns z. B., daß man einen Apparat der in Fig 180 gezeichneten Form verwendet und mit ihm die Zeiten beobachtet, welche die in einer Meßkugel enthaltene Flüssigkeitsmenge bei verschiedenen treibenden Druckdifferenzen, aber konstanter Temperatur braucht, um die Kapillare des Apparates zu durchfließen. Man erhält dann das Diagramm von Fig 189.



Bei kleinen Drucken herrscht der Poiseuillesche Zustand. Es gilt somit für die Isotherme nach Gl. (243a)

$$p \cdot t = \text{Konst.} \quad \text{bzw.} \quad \ln p + \ln t = \ln \text{Konst.} \quad \text{oder} \quad \ln \frac{1}{t} = \ln p - \ln \text{Konst.}, \quad (245)$$

wo wir für die treibende Druckdifferenz kurz  $p$  schreiben, und wo die Konstante die Abhängigkeit des  $t$  von den Apparatdimensionen, Temperatur und Flüssigkeitsnatur enthält. Da der Faktor von  $\ln p$  gleich 1 ist, so muß die den Poiseuilleschen Zustand repräsentierende Kurve eine Gerade  $AB$  sein, die einen Winkel von  $45^\circ$  mit der Abszissenachse einschließt. Bei dem zu  $B$  gehörenden Druck tritt die kritische Geschwindigkeit auf, die Linie  $BC$  repräsentiert das Uebergangsstadium. Von  $C$  ab ist der hydraulische Zustand stabil. Für ihn gilt die Gleichung

$$p^n \cdot t = \text{Konst.} \quad \text{bzw.} \quad n \ln p + \ln t = \ln \text{Konst.} \quad \text{oder} \quad \ln \frac{1}{t} = n \ln p - \ln \text{Konst.}, \quad (246)$$

wie ebenfalls O Reynolds zeigen konnte. Der Wert der Konstanten  $\frac{1}{n}$  ergab sich nach ihm unabhängig von den Apparatdimensionen für Wasser zu 1,7222. W. Soikau<sup>1)</sup> zeigte, daß dieser Wert auch für andere Substanzen nicht sehr verschiedene Werte besitzt (für Chloroform, Triäthylmyleen, Ätzo- und Äthylazetat ist der Mittelwert 1,519) und daß er auch mit der Temperatur kaum variiert. Die den hydraulischen Zustand repräsentierende Kurve in Fig 189 ist daher auch eine Gerade,

<sup>1)</sup> W. Soikau, Inaug. Diss. Gießenwald 1912.

die aber unter einem kleineren Winkel gegen die positive Abszissenachse geneigt ist, als die Poiseuillesche. In dem Wert der Konstanten von Gl (246) ( $\ln$  Konst) sind natürlich auch hier die Apparatdimensionen, Temperatur und Natur der Flüssigkeit enthalten.

Nunmehr können wir auch völlige Klarheit über die Hagenschen Isobaren von Fig 185 gewinnen. Ebenso wie man die Geschwindigkeit der durch eine Kapillare fließenden Flüssigkeit bei konstanter Temperatur durch Drucksteigerung erhöhen kann, kann man dies auch bei konstanter Druckdifferenz durch Erhöhung der Temperatur erreichen, wodurch sich die zu überwindende Reibung ( $\eta$ ) vermindert. Dabei steigen die Isobaren von Fig 185 mit zunehmender Temperatur zu einem Maximum an, bis bei der dazugehörigen Temperatur die kritische Geschwindigkeit erreicht ist und der hydraulische Zustand auftritt. Durch die Bildung der Wirbel steigt aber der Reibungswiderstand, so daß sich die ausfließende Flüssigkeitsmenge hierdurch vermindert. Dies geschieht so lange, bis die Verminderung des Reibungswiderstandes durch die Temperaturerhöhung die Vermehrung durch Bildung der Wirbel überwiegt und das Minimum überschritten wird. Vom Minimum ab steigt sich wieder mit zunehmender Temperatur die ausfließende Flüssigkeitsmenge, die proportional  $\frac{1}{t}$  ist. W. Soikau<sup>1)</sup> konnte endlich noch durch Messung an verschiedenen Substanzen zeigen, daß in der Gleichung für den hydraulischen Zustand<sup>2)</sup>

$$p^{0,66} \cdot t = \text{Konst}$$

die Konstante durch eine nur mehr von den Apparatdimensionen abhängige neue Konstante ersetzt werden kann, wenn man schreibt

$$p^{0,66} \cdot t = \frac{\text{Konst} \sqrt{M}}{e^{\frac{\Theta}{273}}},$$

wo  $M$  das Molekulargewicht der Flüssigkeit und  $\Theta$  die Celsiusstemperatur ist. G. Mie<sup>3)</sup> schlägt die Formel

$$p^{0,66} \cdot t = \frac{\text{Konst} \sqrt{M}}{\Theta} \quad (247)$$

vor, die sich auch den Messungen im hydraulischen Zustand gut anschließt.

<sup>1)</sup> W. Soikau, Phys. ZS. 14, 147—152 (1913)

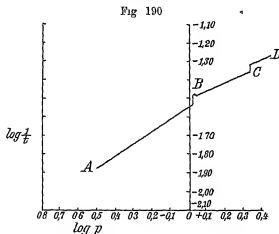
<sup>2)</sup>  $0,66 = \frac{2}{3} = \frac{1}{n} = \frac{1}{1,5}$

<sup>3)</sup> G. Mie, Phys. ZS. 14, 93 (1913)



Es ist nun sehr interessant, daß es W. Sorkau<sup>1)</sup> gelungen ist, noch einen zweiten turbulenten Zustand, der von dem Reynoldsschen verschieden ist, zu entdecken. Sorkau ließ mit dem in Fig. 185 geschilderten Apparat z. B. Äthylazetat unter steigendem Druck durch eine Kapillare fließen und bekam dann bei 17° C das folgende Kurvenbild (Fig. 190), wo wieder  $\log p$  (kg/qcm) die Abszissen und die reziproken Werte der Ausflußzeiten  $\frac{1}{t}$  ( $t$  Sekunden) die Ordinaten sind.

Die Linie  $AB$  stellt die Reynoldssche Turbulenz dar, die Linie  $BC$  ein Uebergangsstadium, und endlich  $CD$  das neue Turbulenzstadium<sup>2)</sup>.



Auch dieses zweite turbulente Stadium wird durch eine Gerade repräsentiert, deren Gleichung

$$p^{1/3} t = \text{Konst}$$

lautet, wo in der Konstante die Apparatdimensionen, der Temperatureinfluß und die chemische Natur der Flüssigkeit enthalten sind. Sorkau konnte durch Untersuchungen an Äzeton, Äthylazetat und Chloroform zeigen, daß die chemische Natur der Flüssigkeit ausgeschaltet werden kann, wenn man die Flüssigkeitsdichte  $\delta$  einführt, so daß die Gleichung lautet

$$p^{1/3} t = \text{Konst} \delta^{1/3}, \quad (247a)$$

wo die Konstante fast nur mehr von den Apparatdimensionen abhängt,

<sup>1)</sup> W. Sorkau, Phys. ZS. **12**, 582—595 (1911), **13**, 805—820 (1912), **14**, 147 bis 152, 709 (1913), Inaug. Diss. Gießen 1912, siehe auch E. Bose u. D. Raue, Phys. ZS. **10**, 406—409 (1909), E. u. M. Bose, Phys. ZS. **12**, 126—135 (1911), E. Schnetzler, Phys. ZS. **11**, 1002 (1910), G. Schäfer u. G. Franckenberg, Phys. ZS. **14**, 89—93 (1913) und die während der Drucklegung erschienene Arbeit von G. Lechner, Ann. d. Phys. (4), **42**, 614 (1913).

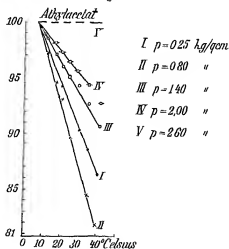
<sup>2)</sup> Die drei Kurventeile gehen nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft in einander über.

da der Temperatureinfluß in diesem zweiten Turbulenzstadium ein außerordentlich geringer ist. Die Gl (247 a) läßt nun eine sehr einfache Deutung dieses zweiten Turbulenzstadiums zu, die G. Mie<sup>1)</sup> gegeben hat. Aus einer seitlichen Oeffnung (Loch) eines Gefäßes, das bis zu Höhe  $h$  über der Oeffnung mit Flüssigkeit gefüllt ist, tritt diese bekanntlich mit einer Geschwindigkeit  $c = \sqrt{2gh}$  aus, wo  $g$  die Erdbeschleunigung ist (Toricellisches Theorem)<sup>2)</sup>. Bedenkt man, daß hierbei die treibende Kraft der Druck  $p$  der Flüssigkeitssäule von der Höhe  $h$ , also die Größe  $h\delta$  ist, so kann man für die Ausflußzeit  $t$  einer bestimmten Flüssigkeitsmenge schreiben

$$t = \text{Konst} \frac{1}{c} = \text{Konst} \sqrt{\frac{\delta}{h\delta}} = \text{Konst} \frac{\delta^{1/2}}{p^{1/2}} \text{ bzw } p^{1/2} t = \text{Konst} \delta^{1/2} \quad (248)$$

Man kommt also auch bei dem Toricellischen Theorem zu Gl (247 a). Mie bildet sich daher folgende Vorstellung von dem zweiten turbulenten Zustand. Bei genügend großer Flüssigkeitgeschwindigkeit bildet sich zwischen einer dünnen an der Kapillalarwand ruhenden Flüssigkeitsschicht und der übrigen bewegten Flüssigkeit eine glatte zylindrische Gleitfläche

Fig 191



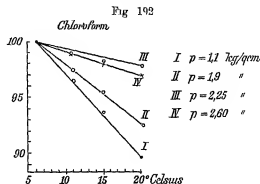
(Diskontinuitätsfläche) aus und ein Flüssigkeitsfaden, der den Rohrenquerschnitt fast völlig erfüllt, schießt wie ein fester Stab ohne Reibung langs der Gleitfläche durch die Kapillare hindurch.

Um den starken Unterschied in der Temperaturabhängigkeit der

<sup>1)</sup> G. Mie, Phys. ZS. 14, 93 (1913)

<sup>2)</sup> Siehe z. B. Müller-Pouillet-Pfaundler, Lehrbuch d. Physik, 10. Aufl., Bd. I, 1, S. 894

beiden turbulenten Zustände anschaulich darzustellen, wollen wir noch die aus den Sokolowschen Zahlen von F. Kitzger<sup>1)</sup> und M. W. Neufeld<sup>2)</sup> konstruierten Isobaren für Äthylazetat und Chloroform in Fig. 191 und 192 reproduzieren. In diesen Figuren sind als Abszissen Temperaturen, als Ordinaten Zahlen, die die Ausflußzeiten einer konstanten Flüssigkeitsmenge durch einen und denselben Apparat (Fig. 185) ver-



anschaulichen sollen. Für Äthylazetat sind die Isobaren für  $p = 0,25, 0,80, 1,40, 2,0, 2,6$  kg/qcm, für Chloroform die Isobaren für 1,1, 1,90, 2,25 und 2,60 kg/qcm gezeichnet. Bei Äthylazetat ist die Ausflußzeit bei 10° bei allen Drücken gleich 100 gesetzt, bei Chloroform die für 6°. Die Kurven sollen nur die Temperaturabhängigkeit veranschaulichen. Bei den Kurven niederen Druckes (Reynoldssche Turbulenz) hat man starke Temperaturabhängigkeit, bei denen hohen Druckes (zweite Turbulenz) so gut wie keine. Daß die nahe beieinander liegenden Kurven I und II in Fig. 191 und III und IV in Fig. 192 ihre Lage vertauscht haben, liegt an Beobachtungsfehlern und der Labilität des betrachteten Gebietes.

Wir verlassen jetzt das interessante Gebiet der turbulenten Erscheinungen und wenden uns den übrigen Methoden zur Bestimmung der inneren Flüssigkeitsreibung zu.

### Methode der konstanten Ablenkung

Die uns ebenfalls von der inneren Reibung der Gase her bekannte<sup>3)</sup> Methode der konstanten Ablenkung, bei der ein mit konstanter Geschwindigkeit rotierender äußerer Zylinder auf einen ruhenden, konaxialen inneren, an einem Drahte aufgehängten Zylinder vermag der

<sup>1)</sup> F. Kitzger, Phys. ZS. 14, 651 (1913)

<sup>2)</sup> M. W. Neufeld, Di. Ing.-Diss. Danzig 1913

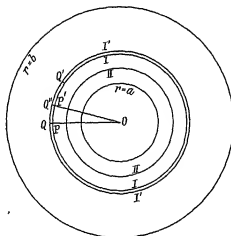
<sup>3)</sup> Siehe Fig. 57

zwischen beiden Zylindern befindlichen, reibenden Flüssigkeit um einen gemessenen Winkel ablenkend wirkt, wurde theoretisch von M. Margules<sup>1)</sup>, experimentell hauptsächlich von M. Couette<sup>2)</sup>, C. Brodmann<sup>3)</sup> und L. E. Gurney<sup>4)</sup> entwickelt.

Die Theorie der Methode läßt sich sehr leicht verstehen.

In Fig. 193 sei ein horizontaler Querschnitt durch die beiden aufrechten Zylinder gezeichnet, deren innerer den Radius  $a$ , deren äußerer den Radius  $b$  habe. Bei Rotation des äußeren Zylinders und bei feststehendem inneren wird sich ein stationärer Zustand herausbilden, bei dem die Flüssigkeitsteilchen sich in horizontalen Kreisen um die gemeinsame Zylinderachse bewegen und die Winkelgeschwindigkeit der Flüssig-

Fig. 193



keitsung von Null beim inneren Zylinder bis zu  $\Omega$  beim äußeren Zylinder wächst. Wir zeichnen uns nun zwei nahe beieinander liegende Kreisbahnen  $I$  und  $I'$  (Radius  $r$  und  $r + \Delta r$ ) von Flüssigkeitsteilchen und berechnen die Reibung, welche auf die Flächeneinheit bei  $P$  von der nachstinneren Schicht ausgeübt wird. Diese Reibung  $R$  ist gegeben durch den Ausdruck

$$R = \eta r \frac{d\omega}{dr},$$

<sup>1)</sup> M. Margules, Wien Ber. 83 (II), 588 (1881).

<sup>2)</sup> M. Couette, Ann. chim. phys. (6), 21, 433 (1890).

<sup>3)</sup> C. Brodmann, Ann. d. Phys. (8), 45, 159 (1892).

<sup>4)</sup> L. E. Gurney, Phys. Rev. 26, 98 (1908). Hierzu ist auch die analoge von L. Gilchrist, Phys. Zs. 14, 160—165 (1913) bei Gasen verwendete Apparatur zu vergleichen.

da das Geschwindigkeitsgefälle an der Stelle  $P$ ,  $\frac{d\omega}{dr}$  beträgt Ist nämlich die Winkelgeschwindigkeit bei  $P$  (Kreis  $I$ ) gleich  $\omega$  und die in der Zeiteinheit zurückgelegte Strecke  $PP' = \omega r$ , weiter für  $Q$  (Kreis  $I'$ ) dagegen die Winkelgeschwindigkeit  $\omega + \Delta\omega$  und die pro Zeiteinheit zurückgelegte Strecke  $QQ' = (\omega + \Delta\omega)(r + \Delta r)$ , so ist die absolute Geschwindigkeitsdifferenz der Flüssigkeitsteilchen in beiden Kreisen

$$QQ' - PP' = (\omega + \Delta\omega)(r + \Delta r) - \omega r = \Delta\omega r + \omega \Delta r + \Delta\omega \Delta r$$

Nun kommt aber für die Reibung bei der Rotation nicht die Differenz der absoluten Geschwindigkeiten in Frage, denn wenn eine Flüssigkeit mit konstanter Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  in verschiedenen Entfernungen von der Rotationsachse rotiert, verschieben sich trotz verschiedener absoluter Geschwindigkeiten die Flüssigkeitsteilchen nicht gegeneinander und reiben sich daher auch nicht. Es kommt vielmehr hier nur die relative Geschwindigkeitsdifferenz  $Q'Q''$  in Frage, für welche gilt

$$Q'Q'' = QQ' - Q'Q = (\omega + \Delta\omega)(r + \Delta r) - \omega(r + \Delta r) = \Delta\omega + \Delta\omega \Delta r$$

Das Geschwindigkeitsgefälle pro Zentimeter Radius wird dann

$$, \frac{\Delta\omega}{\Delta r} + \Delta\omega$$

und beim Uebergang zur Grenze  $, \frac{d\omega}{dr}$ . Wir betrachten nun weiter die Flüssigkeitsmenge, welche zwischen den zu dem Kreis  $I$  und dem beliebigen Kreis  $II$  gehörenden Zylindermantelflächen und zwei auf der gemeinsamen Zylinderachse senkrechten, in 1 cm Entfernung voneinander die Zylindermantelflächen schneidenden Ebenen rotiert. Der herausgeschnittene Flüssigkeitsring befindet sich in einer mit der Zeit unveränderlichen Rotation, infolgedessen müssen die Drehmomente der an der inneren und äußeren Zylinderfläche angreifenden Kräfte mit Bezug auf die gemeinsame Rotationsachse einander entgegengesetzt gleich sein. Das Drehmoment der auf die äußere Zylinderfläche  $I$  wirkenden Kräfte ist nun

$$2\pi \cdot 1 \cdot \eta \cdot \frac{d\omega}{dr} \cdot r = 2\pi \eta r^3 \frac{d\omega}{dr}$$

Nennen wir das Drehmoment der an der inneren Zylinderfläche angreifenden Kräfte, das gleich groß und entgegengesetzt gerichtet sein muß,  $M$ , so gilt

$$2\pi \eta r^3 \frac{d\omega}{dr} = M,$$

wo die Größe  $M$  von  $r$  unabhängig sein muß, da wir den Kreis  $II$  beliebig legen können. Integrieren wir diese Gleichung nach  $r$ , so wird

$$\omega = -\frac{M}{4\pi\eta r^2} + \text{Konst}$$

Setzen wir für  $r$  einmal den Radius  $a$  des inneren auf einen toriden Draht aufgehängten Zylinders, und das zweite Mal den Radius  $b$  des äußeren rotierenden Zylinders und bedenken, daß dann  $\omega$  einmal den Wert Null und das zweite Mal den Wert der Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  des äußeren Zylinders annimmt, so können wir den Wert von  $M$  ermitteln und erhalten

$$M = 4\pi\eta \frac{a^2 b^2}{b^2 - a^2} \Omega \quad (249)$$

Dieses Drehmoment  $M$  wird also auf den inneren aufgehängten Zylinder ausgeübt, wenn der äußere sich mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  bewegt. Haben beide Zylinder nicht die Länge 1, sondern  $l$  cm, so hat natürlich  $M$  den  $l$ -fachen Betrag. Dem auf den inneren Zylinder ausgeübten Drehmoment  $M$  wird bei einer bestimmten Drehung  $\varphi$  gegen die Ruhelage das durch die Torsion des Aufhangedrahtes hervorgerufene Drehmoment das Gleichgewicht halten. Hat der Aufhangedraht die Länge  $L$ , den Radius  $r$  und den Torsionsmodul  $\Phi$ , so ist das von ihm ausgeübte Drehmoment<sup>1)</sup>

$$M' = \frac{\pi \varphi r^4 \Phi}{2L}$$

Durch Gleichsetzung von  $M$  und  $M'$  wird weiter

$$\frac{\pi \varphi r^4 \Phi}{2L} = 4\pi\eta l \frac{a^2 b^2}{b^2 - a^2} \Omega$$

Wenn man den auf dem Draht aufgehängten inneren Zylinder von dem Trägheitsmoment  $J$  frei schwingen läßt und seine ganze Schwingungsdauer  $T$  nennt, so gilt weiter

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{J\varphi}{M'}} = 2\pi \sqrt{\frac{2LJ}{\pi r^4 \Phi}}$$

Berechnet man aus dieser Gleichung  $r^4 \Phi$  und setzt den Wert in die vorige Gleichung ein, so erhält man endlich für den Reibungskoeffizienten  $\eta$  die Gleichung

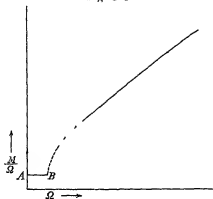
$$\eta = \frac{\pi \varphi J (b^2 - a^2)}{a^2 b^2 T^2 \Omega l},$$

eine Gleichung, die mit der auf S. 301 gegebenen übereinstimmt und lauter bequem meßbare Größen enthält.

<sup>1)</sup> Siehe v. B. F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11. Aufl., S. 224 f.

Es ist klar, daß auch hier Gl (249) nur so lange gilt, als die Flüssigkeitsbewegung, wie vorausgesetzt, ohne Wubel verläuft. Ueberschreitet die Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  einen bestimmten kritischen Betrag, so besteht Gl (249) nicht mehr. Dies zeigten die Versuche Couettes<sup>1)</sup>, der mit zwei Zylindern von 14,39 und 14,64 cm Radius die Reibung des Wassers gemessen hat. Er konstruierte Kurven von dem

Fig. 194



in Fig. 194 veranschaulichten Typus, wo die Abszissen die Winkelgeschwindigkeiten  $\Omega$  des rotierenden Zylinders und die Ordinaten die Größen  $\frac{M}{\Omega}$  sind.

Solange der Poiseuillesche Zustand vorherrscht, gilt die Proportionalität zwischen  $M$  und  $\Omega$ , also Konstanz des Quotienten  $\frac{M}{\Omega}$ , von dem kritischen Wert für  $\Omega$ , der zu dem Punkt B gehört (1 Umdrehung pro Sekunde), steigt  $\frac{M}{\Omega}$  beträchtlich. Die punktierte Strecke stellt das instabile Gebiet zwischen Poiseuilleschem und Reynoldsschem Zustand dar.

### Dampfungsmethode

Ebenso wie bei den Gasen kann man auch bei Flüssigkeiten aus der Dämpfung der in den Flüssigkeiten erfolgenden Schwingungen einer Scheibe den Reibungskoeffizienten berechnen. Diese Methode hat schon C. A. Coulomb<sup>2)</sup> angewendet, während sie von J. C. I. Maxwell<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> M. Couette, Ann. chim. phys. (6), **21**, 433 (1890).

<sup>2)</sup> C. A. Coulomb, Mem. de l'Institut, **3**, 261 (1798).

<sup>3)</sup> J. C. I. Maxwell, Collected Papers, Bd. II, S. 1.

und O. E. Meyer<sup>1)</sup> theoretisch und experimentell ausgearbeitet wurde. Bei hohen Temperaturen ist diese Methode der schwingenden Scheibe von Ch. F. Fawsitt<sup>2)</sup> angewendet worden. Endlich ist hier noch eine Methode von H. v. Helmholtz und G. v. Piotrowski<sup>3)</sup> zu erwähnen, nach der eine mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte hohle Metallkugel, die an einem Draht aufgehängt ist, um diesen in Schwingungen versetzt wird. Aus dem logarithmischen Dekrement läßt sich  $\eta$  ableiten.

### Fallgeschwindigkeitsmethode

Für den Fall einer Kugel in einem unbegrenzten, zähen flüssigen oder gasförmigen Medium hat G. G. Stokes<sup>4)</sup> ein nach ihm benanntes Gesetz hergeleitet, das jedoch nur für sehr geringe Fallgeschwindigkeit gilt. Wenn eine Kugel in einem zähen Medium fällt, so umkleidet sie sich mit einer Flüssigkeitsschicht, die relativ zur Kugel ruht, aber sich gegen die nach außen gelegenen Flüssigkeitsschichten reibt. Der Widerstand, welcher der Bewegung der Kugel entgegengesetzt wird, ist nach Stokes gegeben durch den Ausdruck  $6\pi\eta r c$ , wo  $r$  der Kugelradius und  $c$  die Geschwindigkeit der fallenden Kugel ist. Die Fallgeschwindigkeit steigert sich so lange, bis der Widerstand, den die Kugel durch die Flüssigkeitsreibung erfährt, gleich der auf die Kugel wirkenden Schwerkraft ist, bis also gilt

$$6\pi\eta r c = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \delta) g,$$

wo  $\rho$  die Dichte der Kugel und  $\delta$  die der Flüssigkeit ist. Für  $\eta$  folgt somit

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{r^2}{c} (\rho - \delta) g, \quad (250)$$

wo  $c$  die Grenzgeschwindigkeit ist. Bezüglich dieser Methode zur Bestimmung von  $\eta$  sei insbesondere auf eine Untersuchung R. Ladenburgs<sup>5)</sup> hingewiesen. Bezüglich der Anwendung einer hierbei gehörigen Methode auf geschmolzene Salze sehe man eine Arbeit von K. Aindt<sup>6)</sup>. Die Stokessche Methode wird uns übrigens noch bei der Bestimmung des elektischen Elementarquantums begeben.

<sup>1)</sup> O. E. Meyer, Ann. d. Phys. (2), **113**, 85 (1861), ib. (3), **32**, 642 (1887), vgl. auch die Arbeit W. Königs, Ann. d. Phys. (3), **32**, 194 (1887).

<sup>2)</sup> Ch. F. Fawsitt, Proc. Roy. Soc. A **80**, 290 (1908).

<sup>3)</sup> H. v. Helmholtz u. G. v. Piotrowski, Wien. Ber. **50**, 107 (1860).

<sup>4)</sup> G. G. Stokes, Camb. Phil. Trans. **9**, 8 (1850).

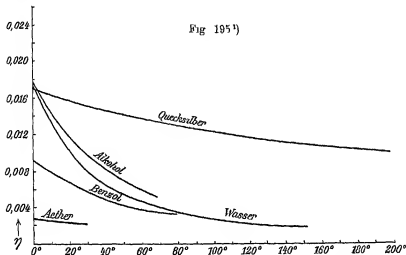
<sup>5)</sup> R. Ladenburg, Inaug. Diss. München 1906. Ann. d. Phys. (4), **22**, 287 (1907), **23**, 447 (1907).

<sup>6)</sup> K. Aindt, ZS. f. Elektrochem. **13**, 578 (1907).



### Resultate.

Wir wollen zunächst die Reibung der Flüssigkeiten bei gewöhnlichem Druck betrachten und auf die Temperaturabhängigkeit eingehen. Es zeigt sich durchweg, daß mit steigender Temperatur die innere Reibung der Flüssigkeiten stark mit der Temperatur abnimmt. Dieses Verhalten ist entgegengesetzt dem der Gase, deren Reibung mit der Temperatur stets wächst. Dieses gegenteilige Verhalten von Flüssigkeiten und Gasen deutet auf einen verschiedenen Mechanismus der Rei-



bung hin, auf den wir jedoch erst in der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten eingehen werden. Poiseuille hat für die Temperaturabhängigkeit von  $\eta$  die empirische Formel

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \alpha\theta + \beta\theta^2},$$

K. F. Slotte<sup>2)</sup> die empirische Formel

$$\eta = \frac{c}{a + \theta} - b$$

gegeben, wo  $a$ ,  $b$  und  $c$  Konstanten sind. L. Giaetz<sup>3)</sup> stellte die für genügend unterhalb der kritischen ( $\theta_0$ ) gelegenen Temperaturen  $\theta$  gültige Formel

$$\eta = A \frac{\theta_0 - \theta}{\theta - \theta_1}$$

<sup>1)</sup> Fig 195 aus F. Auerbach, Physik in graphischen Darstellungen, S. 55, 2.

<sup>2)</sup> K. F. Slotte, Ann. d. Phys. (3), 14, 13 (1881).

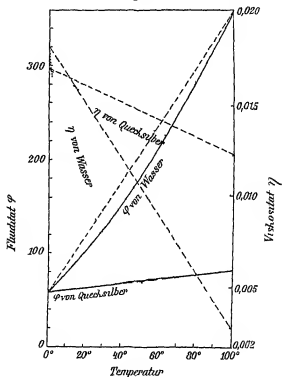
<sup>3)</sup> L. Giaetz, Ann. d. Phys. (3), 34, 28 (1888).

auf, wo  $A$  und  $\Theta_1$  konstante Zahlen sind ( $\Theta_1$  eine unter dem Schmelzpunkt liegende, empirisch zu ermittelnde Temperatur)<sup>1)</sup>

Ein allgemeines Bild von der Temperaturabhängigkeit der Größe  $\eta$  erhält man aus Fig 195, in welcher die  $\eta$ -Werte (CGS) von Wasser und Quecksilber, Alkohol, Äther und Benzol in ihrer Temperaturabhängigkeit eingetragen sind

Das Wasser ist speziell in jüngster Zeit von R Hosking<sup>2)</sup>, E C Bingham und G F White<sup>3)</sup> und von M Reinhold<sup>4)</sup>, weiter

Fig 196



das Quecksilber hauptsächlich von E Warburg<sup>5)</sup> und von K R Koch<sup>6)</sup> und der interessante Schwefel von L Rotinjanz<sup>7)</sup> untersucht worden

<sup>1)</sup> Eine weitere Temperaturformel siehe bei M Billouin, Ann chim phys (8), **18**, 197—213 (1909)

<sup>2)</sup> R Hosking, Phil Mag (6), **17**, 502—520 (1909), **18**, 260—263 (1909)

<sup>3)</sup> E C Bingham u G F White, ZS f phys Chem **80**, 670 (1912)

<sup>4)</sup> M Reinhold, Verh d D Physik Ges **15**, 903 (1913)

<sup>5)</sup> E Warburg, Ann d Phys (2), **140**, 967 (1870)

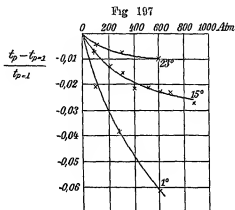
<sup>6)</sup> K R Koch, Ann d Phys (3), **14**, 1 (1881)

<sup>7)</sup> L Rotinjanz, ZS f phys Chem **62**, 609—621 (1906)

Daß die Temperaturkurven sich sehr stark geraden Linien bei fast allen Flüssigkeiten nähern, wenn man statt der  $\eta$ -Werte die reziproken Werte  $\frac{1}{\eta} = \varphi$ , die sog Fluiditäten, als Ordinaten aufträgt, erkennt man, aus der von E C Bingham<sup>1)</sup> stammenden Fig 196

Die Abweichungen von der geraden Linie erkennt man leicht durch die strichierten Geraden, welche die  $\eta$ - und  $\varphi$ -Werte von 0° und 100° bei Wasser und Quecksilber verbinden

Bezüglich der Zähigkeit von Flüssigkeiten unter hohen Drucken<sup>2)</sup> ist zu bemerken, daß Röntgen<sup>3)</sup> und Warburg und



Sachs<sup>4)</sup> für alle untersuchten Flüssigkeiten eine Zunahme von  $\eta$  mit wachsendem Druck feststellten, wobei wieder nur das Wasser in abnormer Weise eine Verminderung von  $\eta$  bei Drucksteigerung aufwies. Nennt man  $\eta_0$  den Reibungskoeffizienten bei 1 Atm Druck, so gilt für einen Überdruck  $p \frac{\text{kg}}{\text{qcm}}$  nach Warburg und Sachs die Gleichung  $\eta = \eta_0 (1 + \sigma p)$ , wo für  $\sigma$  bis zu 150 Atm die folgenden Werte gefunden wurden

	Kohlensäure	Aether	Benzol	Wasser
$\sigma \cdot 10^4$	7470	730	930	-170
$\theta$	25,1	20	20	20

Die Daten R Cohens<sup>5)</sup> für Wasser sind in Fig 197 veranschaulicht, in der Isothermen mit Drucken in Atmosphären als Abszissen

<sup>1)</sup> E C Bingham, Phys Rev (1), **85**, 497—433 (1912), (2), **1**, 96—123 (1914)

<sup>2)</sup> Es ist zu beachten, daß nicht die wirkenden Druckdifferenzen bei der angewandten Transpirationsmethode groß sind, sondern der gesamte Druck, unter dem die untersuchte Flüssigkeit steht

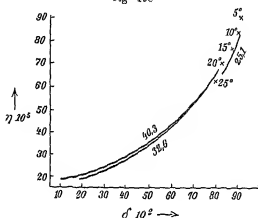
<sup>3)</sup> Siehe die auf S 568 genannten Literaturstellen

und den Größen  $\frac{t_p - t_p = 1}{t_p = 1}$ , d. h. den relativen Änderungen der Durchflußzeiten einer konstanten Flüssigkeitsmenge durch den Transpirationsapparat als Ordinaten verzeichnet sind.

Man sieht, daß die Isothermen mit steigendem Druck einem Minimum zustreben, ohne daß dasselbe von R. Cohen erreicht wurde. L. Hauser<sup>1)</sup> konnte zeigen, daß oberhalb 32° eine Drucksteigerung auch beim Wasser wie bei den anderen Flüssigkeiten in normaler Weise eine Zähigkeitszunahme bedingt<sup>2)</sup>.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die Versuche Waiburgs

Fig. 198



und Babos<sup>2)</sup> über die innere Reibung von flüssiger  $\text{CO}_2$ , deren Versuchsergebnisse in Fig. 198 niedergelegt sind.

Als Abszissen sind die Dichten  $\delta \cdot 10^2$ , bezogen auf Wasser als Einheit, und als Ordinaten die  $\eta$ -Werte  $10^5$  eingetragen. Es sind zwei Isothermen für 32,6° und 40,3° für den gasförmigen Zustand (kritische Temperatur von  $\text{CO}_2$  31,1°) und eine Isotherme für den flüssigen Zustand (25,1°) eingetragen. Aus den Kurven erkennt man zunächst, daß sowohl im verdichtet gasförmigen als flüssigen Zustand für die Variation von  $\eta$  in erster Linie die Variation der Dichte  $\delta$  maßgebend ist, indem die Dichtewerte als Abszissen einen glatten Kurvenzug ergeben. Die Variation von  $\eta$  mit der Dichte im verdichtet gasförmigen Zustand ist zu beachten, da im verdünnten gasförmigen Zustand  $\eta$  von der Dichte unabhängig ist. Die zugehörigen Drucke variieren für die Isotherme bei 25,1° zwischen 105 und 70 Atm, für die bei 32,6° von 107 bis

<sup>1)</sup> Siehe die auf S. 569 genannten Literaturstellen.

<sup>2)</sup> Siehe auch die Viskositätskurven Tammanns für Wasser bei hohen Drucken in G. Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, S. 1454, Hamburg u. Leipzig, L. Voß 1907.

43 Atm und für die bei  $40,3^\circ$  von 115 bis 45 Atm. Die Drücke sind durchaus für den Kurvenzug nicht maßgeblich. Zu beachten ist ferner die geringe Temperaturabhängigkeit von  $\eta$  bei konstantem  $\delta$  im verdichtet gasförmigen Zustand, ferner die sehr geringe Größe von  $\eta$  der flüssigen  $\text{CO}_2$  im Vergleich z. B. zu dem ca. 15mal größeren Wasser. In

Fig. 198a

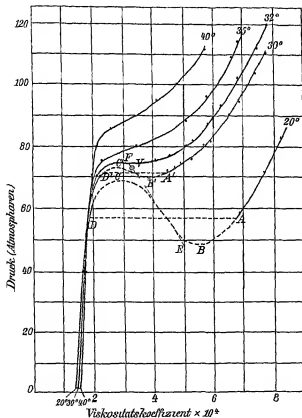
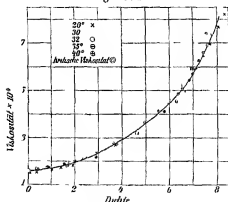


Fig. 198 sind noch die  $\eta$ -Werte für die im Gleichgewicht mit dem gesättigten Dampf stehende flüssige  $\text{CO}_2$  von  $5^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $25^\circ$  eingetragen. Man sieht, daß die Kurve für die gasförmige  $\text{CO}_2$  und die für flüssige  $\text{CO}_2$  bei kontinuierlicher Variation von  $\delta$  kontinuierlich ineinander übergehen. Interessant ist es, eine Kurve konstanter Dichte (z. B.  $\delta = 0,85$ ) zu verfolgen, d. h. die Variationen von  $\eta$  mit der Temperatur bei konstantem  $\delta$  zu betrachten. Geht man von  $5^\circ$  aus, so vermindert sich bis  $20^\circ$  der  $\eta$ -Wert der flüssigen  $\text{CO}_2$  kontinuierlich, die Isothermen für  $32,6^\circ$  und  $40,3^\circ$  liegen aber ebenso wie die von  $5^\circ$  bis  $20^\circ$  über der Isotherme von  $25,1^\circ$ . Es muß dabei bei konstantem  $\delta$

der  $\eta$ -Wert zwischen 20 und 30° ein Minimum erreichen und dann wieder wachsen. Dies entspricht der Tatsache, daß  $\eta$  bei Flüssigkeiten mit steigender Temperatur abnimmt, bei Gasen dagegen wächst.

Ein ganz analoges Resultat erhielt P. Phillips<sup>1)</sup>, der ebenfalls  $\text{CO}_2$  bei hohen Drucken untersuchte. In Fig. 198a sind seine Versuchsergebnisse gezeichnet und zwar in Gestalt von Isothermen mit Drucken als Ordinaten und  $\eta \cdot 10^4$  als Abszissen. Die unter der kritischen Temperatur liegenden Isothermen sind von theoretischen Gesichtspunkten aus ergänzt<sup>2)</sup>. Wie man sieht, sind die Isothermen komplizierte Kurven. Stellt man dagegen  $\eta$  nicht in Abhängigkeit vom Druck, son-

Fig. 198b



dern von der Dichte dar (Fig. 198b), so bekommt man wieder einen glatten Kurvenzug<sup>3)</sup>.

Sowohl aus den Versuchen Warburgs und Babos als aus denen von Phillips geht also hervor, daß in einer Linie für die innere Reibung  $\eta$  von Flüssigkeiten und stark verdichteten Gasen die Dichte, bzw. das spezifische Volumen maßgeblich ist und die Druck- und

<sup>1)</sup> P. Phillips, Proc. Roy. Soc. A 87, 45–61 (1912).

<sup>2)</sup> Die Reibungsdruckisothermen nehmen unter der kritischen Temperatur einen analogen Verlauf wie Volumendruckisothermen (s. später). Die horizontalen strichlierten Linien deuten den zur Isothermie gehörenden Dampfdruck an. Für die Reibungskonstante  $\eta$  scheint ebenso wie für die Dichte  $\rho$  (s. Gesetz von Caillietet und Mathias S. 479) ein Gesetz der Mittelwerte zu existieren, aus dem man bei Kenntnis der kritischen Temperatur leicht die kritische Reibung  $\eta_0$  berechnen kann. Die Isothermenterteile AB beziehen sich auf die Reibung der überkritischen Flüssigkeit, die CD auf die des übersättigten Dampfes.

<sup>3)</sup> Siehe noch die während des Druckes erschienene Arbeit von O. Faust, Zöft Nachr. 1914, S. 489–508, in der die innere Reibung von Äthyläther, Schwefelkohlenstoff und Äthylalkohol bis zu Drucken von 3000 kg/qcm zwischen 0° und 50° untersucht wurde. Es ergab sich für die nicht assoziierten Stoffe Äthyläther (von 1000 kg/qcm ab) und Schwefelkohlenstoff (von 1500 kg/qcm ab) bei konstantem Druck eine geradlinige Abhängigkeit des  $\eta$  von der Temperatur oder dem Volumen.

Temperaturvariationen den  $\eta$ -Wert nur insofern beeinflussen, als sie die Dichte, bzw. das spezifische Volumen der Substanz ändern. In der Tat konnte A. J. Batschinski<sup>1)</sup> in einer jüngst erschienenen interessanten Abhandlung zeigen, daß eine Gleichung.

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}$$

die experimentellen Daten bei nicht assoziierten Flüssigkeiten und eben solchen verdichteten Gasen sehr gut wiedergibt. In dieser Gleichung

Fig. 198c

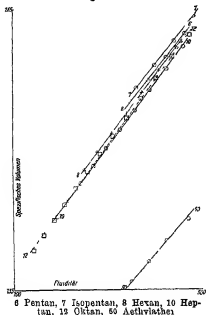
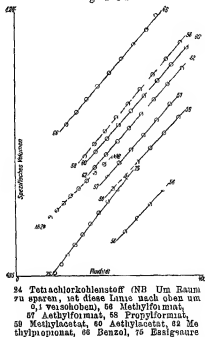


Fig. 198d



bedeutet  $v$  das spezifische Volumen der Substanz und  $c$  und  $\omega$  sind zwei für die Substanz charakteristische Konstanten. In der Form

$$v = \omega + \frac{c}{\eta}$$

erkennt man die lineare Abhängigkeit zwischen  $v$  und der Fluidität  $\frac{1}{\eta}$ .

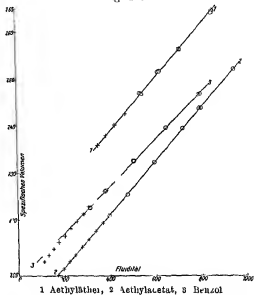
Batschinski prüfte seine Gleichung graphisch und rechnerisch an 66 nicht assoziierten Substanzen und fand nur Abweichungen von etwa höchstens 1%<sup>2)</sup>. In den Fig. 198c und d sind einige völlig geradlinige Fluiditätsvolumenkurven nach den Daten von Thorpe und Rodger

<sup>1)</sup> A. J. Batschinski, ZS f. phys. Chem. **84**, 643—706 (1913)

<sup>2)</sup> Für assoziierte Flüssigkeiten bekommt man gekrümmte Linien

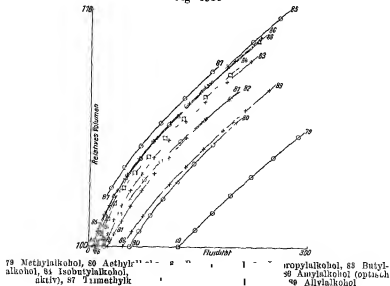
gezeichnet Die Variation des spezifischen Volumens ist allein durch die Temperaturänderung der Flüssigkeiten, die unter ihrem Dampfdruck stehen, hervorgerufen zu denken (Fig 198 c u d)

Fig 198 e



Die Abszissen sind die Fluiditäten im CGS-System, die Ordinaten die spezifischen Volumina in Kubikzentimetern In der Fig 198 e sind

Fig 198 f





die geradlinigen Fluiditätskurven von Aether, Äthylacetat und Benzol weit über ihren Siedepunkt verfolgt (Temp 0—100,4°, 0—183, 0—185,7)

Weiter sind in der Fig 198 f die gekrümmten Fluiditätskurven der assoziierten (s w u) Alkohole gezeichnet, wobei als Abszissen wieder die Fluiditäten im CGS-System, als Ordinate die spezifischen Volumina bezogen auf das bei 0° als Einheit aufgetragen sind

In Fig 198 g ist endlich die Fluiditätskurve der zum Teil flüssigen, zum Teil gasförmigen CO<sub>2</sub> nach den Daten von Philipps konstant

In ihr sind sämtliche Beobachtungen, die Philipps zwischen 20° und 40° und zwischen Drucken von 1 bis 120 Atm anstellte, verzeichnet. Man sieht, daß, sowohl wenn die Variationen des  $v$  durch Temperaturänderungen, als auch wenn sie durch Druckänderungen hervorgerufen werden, die Fluiditätskurve eine gerade Linie ist.

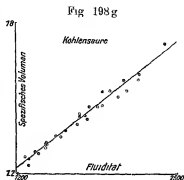
Zum Schluß des Abschnittes sei noch in Tab 68 (S 594) eine Uebersicht über die  $\eta$ -Werte<sup>1)</sup> einiger Flüssigkeiten im CGS-System gegeben.

Anhangsweise wollen wir noch hier erwähnen, daß auch eine Verschiebungselastizität bei Flüssigkeiten nachgewiesen worden ist. Es sind hierfür die interessanten Arbeiten von G. Tammann und L. Lauer<sup>2)</sup> sowie von G. Tammann und O. Faust<sup>3)</sup> zu erwähnen.

## 6. Die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeiten.

Da die Wärmeleitfähigkeit in erster Linie den Physiker interessiert, können wir uns hier kurz fassen<sup>4)</sup>. Wir wollen nur eine absolute und eine relative Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten skizzieren.

Von den absoluten Methoden sei die sogenannte Lamellenmethode an Hand der Versuchsanordnung von Ch. H. Lees<sup>5)</sup> erläutert (Fig 199).



<sup>1)</sup>  $\eta$  hat die Dimension  $\text{cm}^{-1} \text{g sec}^{-1}$

<sup>2)</sup> G. Tammann u. L. Lauer, ZS f. phys. Chem. **68**, 141—150 (1908)

<sup>3)</sup> G. Tammann u. O. Faust, ZS f. phys. Chem. **71**, 51—58 (1910)

<sup>4)</sup> Wir verweisen auf L. Graetz, Die Wärmeleitung von Flüssigkeiten in Winkelmanns Handbuch d. Physik, 2. Aufl. Bd. III, S. 514—526, und auf O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd. III, S. 377—387.

<sup>5)</sup> Ch. H. Lees, Phil. Trans. A, **191**, 399 (1898)

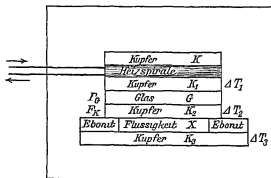
Tabelle 65

Substanz	Temperatur	$\gamma_{\theta}$	Literatur
Acetaldehyd	0,33	0,002774	Thorpe u. Rodger, Phil Trans (A) 185, 397 (1894)
Aethylacetat	0 25	0 005808	Thorpe u. Rodger, Phil Trans (A) 189, 71 (1897)
Aethylacetat	25	0 004193	A. E. Dunstan, ZS f phys Chem 49, 380—396 (1904)
Aethylacetat	74,60	0 002638	Thorpe u. Rodger, Phil Trans (A) 189, 71 (1897)
Aethylacetat	18,30	0 001063	Heydweiller, Ann d Phys (3), 59, 193 (1896)
Aethylalkohol	0	0 01843	Pagham u. Batelli, Atti d R Acc di Torino 20, 607, 845 (1885)
Aethylalkohol	25 24	0 010818	Thorpe u. Rodger, Phil Trans (A) 185, 397 (1894)
Aethylalkohol	73,57	0 004819	Gartenmeister, ZS f phys Chem 6, 524 (1896)
Ameisensäure	10	0 02262	Thorpe u. Rodger, Phil Trans (A), 185, 397 (1894)
Ameisensäure	50	0 01025	Gartenmeister, ZS f phys Chem 6, 524 (1896)
Ameisensäure	97,23	0 005651	Thorpe u. Rodger, Phil Trans (A), 185, 397 (1894)
Benzol	20	0 00642	Gartenmeister, ZS f phys Chem 6, 524 (1896)
Benzol	99,8	0 002622	Heydweiller, Ann d Phys (3), 59, 193 (1896)
Benzol	185,7	0 001254	Thorpe u. Rodger, Phil Trans (A) 185, 397 (1894)
Brom	0 56	0 012541	" " " " " "
Brom	25,99	0 009460	" " " " " "
Brom	56,41	0 007211	" " " " " "
Brom	83	0 007039	" " " " " "
Chloroform	20	0 00568	Wijkander, Berbl 3, 8 (1879)
Chloroform	56 94	0 004102	Thorpe u. Rodger, Phil Trans (A) 185, 397 (1894)
Diäthyläther	2,4	0 002871	Heydweiller, Ann d Phys (3), 59, 193 (1896)
Diäthyläther	23,45	0 002340	Thorpe u. Rodger, Phil Trans (A), 185, 397 (1894)
Diäthyläther	47,02	0 001870	Heydweiller, Ann d Phys (3), 59, 193 (1896)
Diäthyläther	100,4	0 001177	" " " " " "
Essigsäure	25	0 01194	A. E. Dunstan, ZS f phys Chem 51, 722—738 (1905)
Luft (flüssig)	—	0 0037	C. Forch, Phys ZS 1, 177 (1900)
Methylalkohol	0	0 00714	Pagham u. Batelli, ZS f phys Chem 51, 722—738 (1905)
Methylalkohol	25,42	0 005541	Thorpe u. Rodger, Phil Trans (A), 185, 397 (1894)
Methylalkohol	68,26	0 003439	" " " " " "
Pentan	0 74	0 002869	" " " " " "
Pentan	82,66	0 002151	" " " " " "

	$\eta$	$\eta \cdot 10^3$		
Phenol	0.15744	15.744	Scarpa, <i>Ann</i> [5] 5 117 (1903)	
Phenol	0.01275	1.275	Scarpa, <i>Ann</i> [5] 6, 277—288 (1904)	
Quecksilber	0.01866	1.866	S Koch, <i>Ann d Phys</i> (3) 14 1 (1881)	
Quecksilber	0.01684	1.684	S Koch, <i>Ann d Phys</i> (3) 14 1 (1881)	
Quecksilber	0.01589	1.589	Schweidler, <i>Wien Ber</i> 104 [2a] 273 (1885)	
Quecksilber	0.01227	1.227	S Koch [1] 1	
Quecksilber	0.01018	1.018	"	
Quecksilber	0.00949	0.949	"	
Quecksilber	0.00875	0.875	"	
Schwefelkohlenstoff	0.004362	0.4362	Thorpe u Rodger, <i>Phil Trans</i> (A), 185, 397 (1894)	
Schwefelsäure (91,24 %)	0.003167	0.3167	A E Dunstan u Wilson, <i>J Chem Soc</i> 94 2179—2181 (1908)	
Säurechloroäthyl	1.06160	1061.60	Thorpe u Rodger, <i>Phil Trans</i> (A) 185 397 (1894)	
Tetrachlorkohlenstoff	0.003289	0.3289	Heydweil, <i>Ann d Phys</i> (3) 59, 193 (1896)	
Tetrachlorkohlenstoff	0.018367	1.8367	Thorpe u Rodger, <i>Phil Trans</i> (A) 185, 397 (1894)	
Toluol (Methylbenzol)	0.004056	0.4056	Heydweil, <i>Ann d Phys</i> (3), 59 193 (1896)	
Toluol (Methylbenzol)	0.007689	0.7689	Hosking <i>Phil Mag</i> [6] 17, 302—320 (1909)	
Toluol (Methylbenzol)	0.002721	0.2721	E C Bingham u G F White, <i>ZS f phys</i> , Chem 50, 670 (1912)	
Toluol (Methylbenzol)	0.001477	0.1477	H M Goodwin u R D Mailey { <i>Phys Rev</i> 25 469—489 (1907)	
Wasser	0.017928	1.7928	{ <i>Phys Rev</i> 26, 28—60 (1908)	
Wasser	0.01301	1.301	Thorpe u Rodger, <i>Phil Trans</i> (A) 185, 397 (1894)	
Wasser	0.00895	0.895	Al de Haas <i>Diss Leiden</i> 1894 <i>Comm Lab of Phys Leiden</i> Nr 12 (1894)	
Wasser	0.002967	0.2967		
Wasser	0.00181	0.181		
Innere Reibung geschmolzener Salze				
Natriumnitrat	0.02919	2.919	R Lorenz u T H Kalmus, <i>ZS f phys</i> , Chem 59 244—251 (1907)	
Natriumnitrat	0.01828	1.828	"	
Kaliumnitrat	0.02970	2.970	"	
Kaliumnitrat	0.02007	2.007	"	
Kaliumbichromat	0.1389	13.89	"	
Kaliumbichromat	0.0664	6.64	"	
Blechlourid	0.05532	5.532	"	
Blechlourid	0.029586	2.9586	"	
Blechlourid	0.1019	10.19	"	
Blechlourid	0.04073	4.073	"	

Eine relativ dünne Schicht der zu untersuchenden Flüssigkeit befindet sich innerhalb eines Ebonitringes zwischen zwei Kupferscheiben  $K_2$  und  $K_3$ . In die Flüssigkeit wird von oben bei pro Zeiteinheit eine genau bekannte Wärmemenge  $Q_2$  geschickt. Bei Wärmeleitfähigkeitsmessungen von Flüssigkeiten muß die Erwärmung stets von oben her erfolgen, da sonst Konvektion in der Flüssigkeit (Aufsteigen der heißeren leichten Flüssigkeitsschichten von unten nach oben) und konvektioneller Wärmetransport stattfindet. Oberhalb der Kupferscheiben  $K_2$  befinden sich noch eine Glasscheibe  $G$  und zwei weitere Kupferscheiben  $K_1$  und  $K$ , zwischen denen sich eine elektrische Heizspirale befindet. Der ganze

Fig. 190



Aufbau befindet sich in einem allseits geschlossenen Gefäß konstanter Temperatur. Die Temperaturüberschüsse von  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  ( $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$ ,  $\Delta T_3$ ) über die Temperatur der Hülle werden durch drei in  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  isoliert eingeführte Thermoelemente gemessen. Die der Hülle zugekehrten Außenflächen der Kupfer- und Glasscheiben sind geschwärzt, um eine definierte Wärmestrahlung zu geben. Nennt man die Wärmeleitfähigkeit<sup>1)</sup>, den Querschnitt und die Dicke der Glasplatte  $\lambda$ ,  $q_0$  und  $d$ , so ist die durch den mittleren Querschnitt derselben pro Zeiteinheit gehende Wärmemenge  $\lambda \cdot q_0 \cdot \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{d}$ . Durch die geschwärzte Oberfläche  $F_0$  der Glasscheibe wird pro Zeiteinheit die Wärmemenge  $\sigma F_0 \cdot \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{2}$  ausgestrahlt, wo  $\sigma$  die bekannte Strahlungskonstante eines schwarzen Körpers ist. Die zur Hülle gestrahlte Wärmemenge kann nämlich bei kleinen Temperaturdifferenzen zwischen Strahler und Hülle dieser Temperaturdifferenz proportional gesetzt werden.

Die untere Hälfte der Glasoberfläche strahlt dann angenähert

<sup>1)</sup> Siehe die Definition derselben S. 308 dieses Buches

$$\sigma F_s \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{4},$$

so daß durch die untere Glasfläche nach  $K_2$  die Warmemenge

$$Q_1 = \lambda_s q_s \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{d} - \sigma F_s \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{4}$$

kommt

Von dieser Warmemenge  $Q_1$  geht auf dem Wege durch die Kupferscheibe 2 noch die Warmemenge  $\sigma F_1 \Delta T_2$  durch Strahlung verloren, so daß nur mehr die Warmemenge

$$Q_2 = \lambda_s q_s \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{d} - \sigma F_s \frac{\Delta T_1 + \Delta T_2}{4} - \sigma F_1 \Delta T_2$$

an der Flüssigkeitsoberfläche ankommt. Setzen wir die Glaskonstanten als bekannt voraus, so wissen wir auch die ankommende Warmemenge  $Q_2$ . Von dieser Warmemenge passiert nun ein Teil die Flüssigkeit, ein Teil

Fig. 200 a

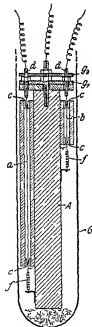
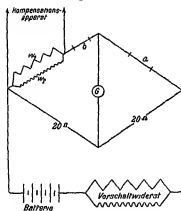


Fig. 200 b



den Ebontring. Nennen wir  $\lambda_{fl}$ ,  $q_{fl}$  und  $d_{fl}$  Wärmeleitfähigkeit, Querschnitt und Dicke der Flüssigkeitsscheibe, so geht die Warmemenge  $\lambda_{fl} q_{fl} \frac{\Delta T_2 - \Delta T_3}{d_{fl}}$  pro Zeiteinheit durch die Flüssigkeit und eine andere Warmemenge  $A (\Delta T_2 - \Delta T_3)$  durch den Ebontring, wo  $A$  eine

empirisch zu ermittelnde Apparatkonstante ist. Es gilt somit die Gleichung

$$Q_2 = k_{FT} \cdot q_{FT} \cdot \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{d_{FT}} + A (\Delta T_2 - \Delta T_1)$$

Die Konstante  $A$  wird von Lees ermittelt, indem er statt der Flüssigkeitsscheibe eine Schicht von Luft, deren  $k$ -Wert bekannt ist, bei den Versuchen benutzt. Nach Ermittlung von  $A$  kann man aus der letzten Gleichung auch die Wärmeleitfähigkeitskonstante  $k$  der Flüssigkeit berechnen.

Eine sehr genaue relative Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten und Flüssigkeiten ist in jüngster Zeit, wie wir bereits bei den Gasen (S 312) erwähnten, in Fortentwicklung der Schleiermacherschen<sup>1)</sup> Methode von A. Eucken<sup>2)</sup> und von R. Goldschmidt<sup>3)</sup> ausgearbeitet worden.

Die Apparatur samt der Wheatstoneschen Brückenschaltung ist in Fig. 200a und b (S 597) gegeben.

Es wird, genau so wie bei dem Apparat von Fig. 60, pro Zeiteinheit eine genau bekannte Warmemenge in einem Platindraht durch den elektrischen Strom entwickelt und diese Warmemenge  $Q$  fließt durch die den Draht umgebende Flüssigkeit zu einem konaxialen metallischen Außenrohr ab. Die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Draht und Außenrohr wird ebenfalls gemessen. Weiß man die Apparatdimensionen ( $r_1$  Radius des Drahtes,  $r_2$  des Außenrohres,  $l$  Länge des Drahtes), so kann man nach der Gleichung (S 312)

$$Q = k \frac{2\pi l \Delta T}{\ln r_2 - \ln r_1}$$

auch den absoluten Wert von  $k$  bestimmen. Mißt man mit demselben Apparat zwei verschiedene Flüssigkeiten, so gilt die ohne weiteres klare Gleichung

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Q_1 \Delta T_2}{Q_2 \Delta T_1},$$

aus der man bei bekanntem  $k_1$  auch  $k_2$  berechnen kann.

Der eigentliche Heizdraht in dem Apparat von Fig. 200a ist nun der Platindraht  $\alpha$  (0,05 mm Durchmesser), der innerhalb eines ca. 2 mm

<sup>1)</sup> A. Schleiermacher, Ann. d. Phys. (3), **34**, 623 (1888).

<sup>2)</sup> A. Eucken, Phys. ZS. **12**, 1101 (1911) siehe auch A. Eucken, Wärmeleitung in Stählen, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. III, 1, S. 595–601.

<sup>3)</sup> R. Goldschmidt, Phys. ZS. **12**, 417 (1911).

weiten Silberrohr, durch Tomohnen  $c$  isoliert, axial ausgespannt ist. Das Silberrohr ist an einem Kupferblock  $A$  angelötet, der auf Metallspannen in einem Glasrohr steht. Der Heizdraht  $a$  wird durch Stahlfedern  $f$  und Schrauben  $d$  gespannt. Die Schrauben sind durch zwei Glimmerplatten  $g_1$  und  $g_2$  gegen  $A$  isoliert. Das Glasgefäß ist mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Würde man nun aus dem während eines Heizversuches gemessenen Widerstand des Heizdrahtes  $a$  sowie der Spannungsdifferenz an seinen Enden die in ihm entwickelte und nach dem Silberrohr fließende Wärmemenge  $Q$ , sowie ferner aus der Widerstandsänderung des Drahtes beim Heizen seine Temperaturerhöhung bestimmen, so würde man einen beträchtlichen Fehler begehen. Der Fehler wird durch die Wärmeleitung der Enden des Heizdrahtes hervorgerufen, vermöge deren von der Wärmemenge  $Q$  nur ein Teil nach dem Silberrohr durch die Flüssigkeit transportiert wird und die Temperatur des Heizdrahtes nur in der Mitte konstant ist. Dieser Fehler wird umgangen durch folgenden Kunstgriff. Auf der anderen Seite des Kupferblockes ist ein kleineres Stück  $b$  desselben Heizdrahtes in vollkommen analoger Weise ausgespannt. Die Drähte  $a$  und  $b$  sind aber in entgegengesetzten Seiten der Wheatstoneschen Brücke eingeschaltet, wie Fig 200 b zeigt, so daß  $A$  einen Bückenpunkt bildet. Der Heizdraht  $b$ , der von dem gleichen Heizstrom wie  $a$  durchflossen wird, kompensiert nun die beiden Enden von  $a$ , so daß in der Wheatstoneschen Brücke durch den Vergleichswiderstand ( $w_1$  und  $w_2$  parallel geschaltet) stets nur ein und derselbe mittlere Teil des Heizdrahtes (in Fig 198 b markiert), der sich auf konstanter Temperatur befindet, gemessen wird. — Man mißt zunächst, indem alle Apparatteile gleiche Temperatur haben, mit einem schwachen Meßstrom den Widerstand des mittleren Teiles von  $a$ , schickt dann den Heizstrom wieder hindurch und mißt die Widerstandsänderung, wodurch man  $\Delta T$  erhält. Die in dem mittleren Teil von  $a$  entwickelte Energie erhält man durch Multiplikation seines Widerstandes mit dem Quadrat der Heizstromstärke, welche letztere durch Messung der Spannung über dem bekannten Vergleichswiderstand ( $w_1$ ,  $w_2$ ) mittels des Kompensationsapparates ermittelt wird. Wie eingangs erwähnt, kann der Apparat auch zu absoluten Bestimmungen von  $k$  dienen.

Einige Zahlenwerte für  $k$  (CGS - System  $\frac{\text{cal}}{\text{cm Grad sec}}$ ), sowie einige Temperaturkoeffizienten in der Nähe der Zimmertemperatur sind in Tab 69 verzeichnet. Die Temperaturkoeffizienten sind durch die Formel  $k = k_0 (1 + \sigma \Theta)$  erläutert. Wie man sieht, nimmt die Größe  $k$  bei Flüssigkeiten mit Ausnahme des metallischen Quecksilbers mit steigender Temperatur ab.

Tabelle 69

Substanz	Temp	$k \left( \frac{\text{cal}}{\text{cm Grad sec}} \right) 10^6$	$\sigma \cdot 10^7$	Literatur
Wasser	20°	1 130	—	Milner u Chaffock, Nature 58, 532 (1898)
Wasser	—	—	—0,77	Ch H Lees, Phil Trans A, 191, 999 (1896)
Aether	—79	416	—	R Goldschmidt, Phys Zs 12, 417 (1911)
Aether	0°	337,8	—	R Goldschmidt, Phys Zs 12, 417 (1911)
Alkohol	27	490	—0,88	Ch H Lees, l c
Chloroform	6,4	967	—	H F Weber, Ann d Phys (8) 10, 103, 804 472 (1880)
Schwefelkohlenstoff	0°	387,9	—	R Goldschmidt, l c
Benzol	5,1	388	—	H F Weber, l c
Quecksilber	0°	14 800	—	" " "
Quecksilber	70	18 900	—	" " "

## 7. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten <sup>1)</sup>.

Die Erscheinungen der Oberflächenspannung, bzw Kapillarität von Flüssigkeiten sind sowohl für den Physiker als den Chemiker von großem Interesse, bieten aber noch sehr viel des Unbekannten. Wir werden uns im folgenden zunächst nur auf die Beschreibung einiger wichtiger Erscheinungen beschränken und die Grundzüge ihrer molekularen Theorie erst weiter unten im Zusammenhang mit der molekularen Deutung der Flüssigkeitseigenschaften erläutern.

Der erste, der die Erscheinungen der Kapillarität im Zusammenhange durch eine in der Oberfläche von Flüssigkeiten herrschende Spannung erklärte, war Th Young <sup>2)</sup> (1773—1829). Das Vorhandensein von Kräften, die wie eine Oberflächenspannung wirken, kann man am

<sup>1)</sup> Als Literatur betreffend die Oberflächenspannung, bzw Kapillarität sei hauptsächlich genannt: F Pockels, Kapillarität in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2 Aufl Bd I, 2, S 1119—1234, H Minkowski, Kapillarität in Enzyklopädie der mathem Wissenschaften, Bd V, 1, S 558—613, Leipzig, B G Teubner 1907, H Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, Akadem Verlagsges 1909 und J H Poynting u J I Thomson, A Textbook of Physics, Bd I, S 131—181, London, Charles Griffin and Co 1907.

<sup>2)</sup> Th Young, Essay on the cohesion of fluids, Phil Trans 95, 671 (1805).



besten mit Hilfe einer in Fig 201 veranschaulichten Vorrichtung (J Cl Maxwell, G Quincke, Proctor Hall)<sup>1)</sup> demonstrieren

An einem dicken Draht  $D$  ist ein zweimal rechtwinklig gebogenes Drahtgelenk  $R$  angelotet, dessen untere Enden hakenförmig nach aufwärts gekrümmt sind. Auf seinen beiden Armen gleitet der Draht  $S$ , der eine kleine Glimmerwagschale  $W$  zur Auflage von Gewichtchen trägt. Der dicke Draht  $D$  mit gerieftem Kopf  $K$  ist in einer fixierten Messinghülse  $M$  drehbar. Man zieht zunächst  $D$  so, daß der Drahtrahmen in der horizontalen Ebene liegt und taucht ihn ohne Wagschale in eine Flüssigkeit, z. B. Wasser, ein. Nach dem Herausheben bleibt eine

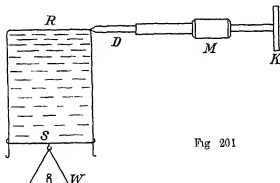


Fig 201

Flüssigkeitslamelle zwischen dem Drahtrahmen ausgespannt. Man befestigt dann die Wagschale  $W$  und legt ein Gewichtchen  $P$  auf. Sodann dreht man  $D$  vorsichtig so, daß der Drahtrahmen  $R$  in die vertikale Ebene kommt und das aufgelegte Gewicht  $P$  auf den Draht  $S$  in der Ebene der Lamelle nach unten ziehend einwirkt. Je nach der Größe des Gewichtes wird man nun das Folgende beobachten. War das Gewicht zu klein, so wird es von der Lamelle nach aufwärts gezogen und die Lamelle schrumpft so gut wie völlig ein. War das Gewicht zu groß, so sinkt es unter Vergrößerung der Lamelle, bis  $S$  auf den unteren Haken von  $R$  aufsteht. Nur bei einem ganz bestimmten Gewicht tritt weder Schumpfung noch Dehnung der Lamelle auf. Die Flüssigkeitslamelle verhält sich somit so wie eine gespannte Membran, z. B. wie eine Gummihaut, die sich zusammenzuziehen strebt. Jedoch besteht ein wichtiger Unterschied zwischen dem Verhalten der Flüssigkeitslamelle und einer gespannten elastischen Membran. Würden wir eine elastische Membran über  $RS$  (Fig 201) spannen, so könnten wir zwar auch ein Gewicht  $P$  finden, das der Spannung der Membran bei bestimmter Oberfläche derselben das Gleichgewicht hält, nehmen wir aber ein etwas

<sup>1)</sup> Proctor Hall, Phil Mag (5) 36, 385 (1898)

kleineres Gewicht, so würde die Membran nur ein wenig zusammenschrumpfen und dann wieder Gleichgewicht vorhanden sein, nehmen wir ein etwas größeres Gewicht, so würde die elastische Membran sich ein wenig ausdehnen und dann ebenfalls wieder Gleichgewicht eintreten. Die Spannung der elastischen Membran (Gummihaut) ist also keine konstante, sondern variiert proportional der Größe ihrer Oberfläche. Aus dem Verhalten der Flüssigkeitslamelle dagegen geht hervor, daß wir uns in ihrer Oberfläche eine Spannung herrschend zu denken haben, die von der Größe der gesamten Oberfläche völlig unabhängig ist. Die Flüssigkeitshaut, die die Oberfläche einer Flüssigkeit bildet, strebt sich also stets mit der gleichen Kraft zu verkleinern<sup>1)</sup>. Wir stellen uns aber weiter bei der gespannten Oberflächenhaut einer Flüssigkeit ebenso wie in einer gespannten elastischen Membran vor, daß jedes kleinste Teilchen der Oberflächenhaut von Kräften, die an ihm nach allen Seiten in der Oberfläche ziehen, gespannt wird. Innerhalb einer solchen gespannten Haut kann man also keinen bestimmten Angriffspunkt der spannenden Kräfte und ebenso auch keine bestimmte Richtung dieser Kräfte angeben. Betrachtet man dagegen ein Stückchen einer Begrenzungsline der Membran, z. B. die Linie *S* in Fig. 201, so wirkt die Spannung senkrecht auf das Element der Begrenzungsline, in der Ebene der Membran nach innen ziehend. Dabei können wir sagen, daß, wenn *l* die Länge von *S* (Fig. 201) in Zentimeter und *P* das der Spannung das Gleichgewicht haltende Gewichtchen in Gramm ist, pro Zentimeter der Begrenzungsline die Spannung  $\frac{P}{2l}$  wirkt. Wir haben uns nämlich zu denken,

daß sowohl die vordere wie hintere Begrenzungsfläche der Lamelle in gleicher Weise wirken, also die Länge der Begrenzungsline  $2l$  beträgt. Entsprechend der Vorrichtung von Fig. 201 mißt man die Oberflächenspannung, die wir stets mit  $\sigma$  bezeichnen wollen, in Dynen pro Zentimeter, oder auch in Milligramm pro Millimeter<sup>2)</sup>. Wie die Erfahrung gezeigt hat, muß man sich auch in jeder beliebig gekrümmten Oberfläche einer Flüssigkeit die Spannung stets mit dem für einen jeden flüssigen Stoff unter sonst konstanten Versuchsbedingungen konstanten Wert  $\sigma$  wirkend denken wie in einer ebenen Oberfläche. Auch mit der Dicke der Flüssigkeitslamelle variiert  $\sigma$ , solange sie nicht bis zu molekularen Dimensionen abnimmt, nicht, wohl aber mit der Temperatur.

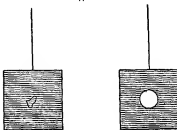
Es sind noch zahlreiche weitere Versuche geeignet, die Existenz

<sup>1)</sup> Daß die Schrumpfung der Flüssigkeitslamelle gerade auf Oberflächenspannkraft zurückgeführt wird, erklärt sich daraus, daß bei der Schrumpfung eine große Oberflächenänderung bei konstant bleibendem Flüssigkeitsvolumen eintritt.

<sup>2)</sup> Der Wert von  $\sigma$  beträgt z. B. im Wasser bei 18° 73 Dynen pro Zentimeter.

von Kräften, die wie eine Spannung in der Oberfläche wirken, zu veranschaulichen, so die vielen Versuche J Plateaus<sup>1)</sup> und G van der Mensbrugghe<sup>2)</sup> Suspendiert man einen Tropfen einer Flüssigkeit in einer zweiten Flüssigkeit gleicher Dichte, so nimmt er Kugelgestalt an. Durch die Suspension wird die Einwirkung der Schwerkraft aufgehoben und der Tropfen nimmt die Gestalt an, die bei gegebenem Volumen die kleinste Oberfläche zeigt (Kugel). Bringt man auf eine in einem Drahtgestell ausgespannte Flüssigkeitslamelle (Fig 202) einen in sich geschlossenen Seidenfaden, so nimmt er zunächst eine willkürliche Gestalt an. Durchsticht man die Lamelle innerhalb des Fadens, so wird der Faden zu einem Kreis gespannt. Die übrigbleibende Lamelle sucht vermöge ihrer Spannung eine möglichst kleine Oberfläche einzunehmen.

Fig 202



Von dem Begriff der Oberflächenspannung kommen wir leicht zu dem der Oberflächenenergie. Aus dem Versuch von Fig 201 geht hervor, daß bei Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche Arbeit zu leisten, bei Verkleinerung Arbeit zu gewinnen ist. Vergrößern wir die Oberfläche der Flüssigkeitslamelle, indem wir das Gewicht  $P = 2l\sigma$  um die Strecke  $h$  sinken lassen, so ist die geleistete Arbeit  $2l\sigma h$ . Da weiter  $2lh$  die Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche  $\Delta O$  ist, so gilt für die zu ihrer Herstellung nötigen Arbeit die Gleichung

$$A = \alpha \Delta O \quad (251)$$

Die Oberflächenspannung  $\sigma$  ist also numerisch gleich der zur Herstellung der Oberflächeneinheit nötigen mechanischen Arbeit. Wir können nun auf den Vorgang der isothermen und reversiblen Oberflächenenergiezeugung oder -vernichtung, den wir uns durch Fig 201 veranschaulichten, nach dem Vorgange W Thomsons<sup>3)</sup> den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik anwenden. Damit der Vorgang ein vollkommen reversibler sei, denken wir uns, wie stets im folgenden, die Flüssigkeitslamelle an ihren gesättigten Dampf grenzend<sup>4)</sup>, Luft sei also ausgeschlossen. Wie

<sup>1)</sup> J Plateau, *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*, 2 Bde. Paris 1873.

<sup>2)</sup> G van der Mensbrugghe, *Bull Acad de Belgique* (2), **22**, 908 (1866).

<sup>3)</sup> W Thomson, *Proc Roy Soc* **9**, 255 (1858), *Phil Mag* (4), **17**, 61 (1859).

<sup>4)</sup> Bei Anwesenheit eines Fremdgases, wie Luft, treten durch Auflösung des Gases in der Flüssigkeit Komplikationen auf, die mehr oder minder erheblich sein können.

für jeden isothermen und reversibeln Vorgang können wir auch auf den genannten die Gl (41 und 42) anwenden

$$-q = A - U = T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right).$$

Die maximale Arbeit  $A$  der Oberflächenvergrößerung  $\Delta O$ , ist hierbei nach Gl (251)  $\alpha \Delta O$  zu setzen, wenn wir die Vorzeichen des Systems (S 109) wählen und somit ihr Temperaturkoeffizient bei unverändertem  $\Delta O$  gleich  $\frac{\partial \sigma}{\partial T} \Delta O$  Es wird daher weiter

$$A - U = -q = T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \Delta O \quad (252)$$

Nun wollen wir gleich erwähnen, daß bei allen Flüssigkeiten mit steigender Temperatur die Oberflächenspannung  $\sigma$  abnimmt. Die rechte Seite der vorstehenden Gleichung wird daher negativ und  $q$  eine positive Größe. Somit müssen wir annehmen, daß im allgemeinen, wenn  $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$  nicht von Null verschieden ist, die isotherme und reversible Oberflächenvergrößerung von einer Warmaufnahme begleitet ist, indem die Wärme  $q$  von der Umgebung in die Lamelle geht, oder daß bei einer reversibel adiabatischen Dehnung der Lamelle eine Abkühlung statthat. Die latente Wärme der Oberflächenvergrößerung ist, wie aus Gl (252) ersichtlich, der Oberflächenvergrößerung selbst proportional und wir können daher, wenn wir die latente Wärme für die Oberflächeneinheit  $q_1$  nennen, schreiben

$$-q_1 \Delta O = T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \Delta O, \text{ bzw. } -q_1 = T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \quad (252a)$$

Daß die Gl (252) richtig ist, können wir auch leicht durch genauere Ueberlegung des ihr zugrunde liegenden reversibeln Kreisprozesses beweisen. Wir dehnen eine Flüssigkeitslamelle bei der Temperatur  $T$  und dem zugehörigen Dampfdruck  $p$  so, daß die Oberflächenvergrößerung  $\Delta O$  eintritt. Bei dieser Dehnung bleibt das Flüssigkeitsvolumen konstant, es wird die Arbeit  $\sigma \Delta O$  auf das System geleistet und die Wärme  $q$  ins System aufgenommen. Sodann erwärmen wir die Lamelle bei konstanter Oberfläche um  $\Delta T$ , hierbei wird die Warmemenge  $\sigma' dT$  aufgenommen und gleichzeitig, da sich das Volumen um  $dv$  ändert, die Arbeit  $p dv$  geleistet<sup>1)</sup> Sodann lassen wir die Lamelle sich um  $\Delta O$  verkleinern, wobei die Arbeit  $(\alpha + \theta \sigma) \Delta O$  gewonnen und die Warmemenge  $q + dq$  von der Lamelle nach außen gegeben wird. Eine Volumänderung tritt während der Schumpfung nicht ein. So-

<sup>1)</sup> Die kleine Variation des Dampfdruckes, mit der Temperatur ändert das Glied  $p dv$  nur um eine verschwindend kleine Größe höherer Ordnung.

dann kühlen wir die Lamelle bei konstanter Oberfläche ab und sind wieder im Anfangsstadium. Bei dieser Abkühlung wird die Warmemenge  $c'' dT$  nach außen gegeben und die Arbeit  $p dv$  gewonnen<sup>1)</sup>. Es gilt somit, da die Größen  $p dv$  sich herausheben und  $c' dT$ ,  $c'' dT$  und  $dq$  neben  $q$  zu vernachlässigen sind, die Proportion

$$-dA \cdot q = dT \cdot T \quad \text{bzw.} \quad -d\sigma \cdot \Delta O \cdot q_1 \cdot \Delta O = dT \cdot T \quad \text{oder}$$

$$-q_1 = T \frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

in Übereinstimmung mit Gl (252) —

Aus Gl (252 und 252a) ersehen wir also, daß die Größe  $\sigma$  numerisch gleich der Vermehrung der freien Energie der Lamelle bei Vergrößerung um die Oberflächeneinheit ist, bzw daß man also von einer freien Oberflächenenergie sprechen kann. Die Größen  $q_1$  und  $U_1$  in Gl (252a) stellen dann die Änderungen der latenten und gesamten Oberflächenenergie dar.

Noch eine interessante Folgerung können wir mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes aus den Oberflächenspannungserscheinungen ziehen, wobei wir Gl (252a) noch auf einen dritten Weg ableiten. Wir denken uns eine Flüssigkeitslamelle aus 1 g Substanz bestehend bei der Temperatur  $T$  und dem Volumen  $v$  unter dem Druck  $p$  ihres gesättigten Dampfes und zu einer Oberfläche  $O$  ausgedehnt. Da zu jeder Temperatur  $T$  ein ganz bestimmter Dampfdruck und ein ganz bestimmtes  $v$  gehören, so ist der Zustand der Lamelle schon durch die zwei Variablen  $T$  und  $O$  völlig gegeben. Wir denken uns nun die Lamelle vom Zustand  $T, O$  reversibel in den Zustand  $T + dT, O + dO$  übergeführt. Nach dem ersten Hauptsatz gilt dann, wenn wir alle Größen im mechanischen Maße ausdrücken

$$dU = \sigma \cdot dO + p dv + c \cdot dT + q_1 \cdot dO = \left( c + p \frac{dv}{dT} \right) dT + (\sigma + q_1) dO,$$

wo  $c$  die spezifische Wärme der Flüssigkeitsmasse ist. Die aufgetriebenen Arbeitsleistungen sind nämlich durch die Oberflächen- und Volumvergrößerungen, die ausgetauschten Wärmen ebenfalls durch die Oberflächenänderung sowie durch die Temperaturänderung bedingt. Nun muß die Größe  $dU$  nach S 133 ein totales Differential sein, folglich gilt

$$\frac{\partial \left[ c + p \frac{dv}{dT} \right]}{\partial O} = \frac{\partial (\sigma + q_1)}{\partial T}$$

<sup>1)</sup> Die Größe  $dv$  ist genau dieselbe wie bei der Erwärmung, da die isothermen Oberflächenänderungen das Volumen weder bei  $T$  noch bei  $T + dT$  beeinflussen.

Da sowohl  $p$  als auch  $\frac{dr}{dT}$  mit  $O$  nicht variieren, kann statt dessen geschrieben werden

$$\frac{\partial c}{\partial O} = \frac{\partial (\alpha + q_1)}{\partial T} \quad (253)$$

Andererseits gilt für die Entropieänderung  $dS$  der Lamelle bei dem genannten reversiblen Vorgang

$$dS = \frac{c}{T} dT + \frac{q_1}{T} dO$$

Da auch  $dS$  nach S 141 ein totales Differential ist, gilt weiter

$$\frac{\partial \left( \frac{c}{T} \right)}{\partial O} = \frac{\partial \left( \frac{q_1}{T} \right)}{\partial T} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{T} \frac{\partial c}{\partial O} = \frac{\partial \left( \frac{q_1}{T} \right)}{\partial T} \quad (254)$$

Aus Gl (253) und (254) folgt

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\partial (\sigma + q_1)}{\partial T} &= \frac{\partial \left( \frac{q_1}{T} \right)}{\partial T} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{T} \frac{\partial \sigma}{\partial T} + \frac{1}{T} \frac{\partial q_1}{\partial T} = \\ &= \frac{1}{T} \frac{\partial q_1}{\partial T} - \frac{q_1}{T^2} \end{aligned} \quad (255)$$

Aus der letzten Gl (255) folgt die uns bereits bekannte Gleichung

$$-q_1 = T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \quad (252a)$$

und durch ihre Einsetzung in Gl (251)

$$\frac{\partial c}{\partial O} = -T \frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \quad (256)$$

Aus Gl (256) geht hervor, daß im allgemeinen die spezifische Wärme einer Flüssigkeit außer von Druck und Temperatur auch von der Oberfläche, die die Gewichtseinheit Flüssigkeit aufweist, abhängt. Es enthält also im allgemeinen die spezifische Wärme einer Flüssigkeit noch ein ihrer Oberfläche proportionales Glied. Da nun aber, wie wir sehen werden, die Änderung von  $\sigma$  mit der Temperatur nahezu linear erfolgt, also  $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$  von der Temperatur nahezu unabhängig

ist, so wird auch  $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}$  nahezu Null und die spezifische Wärme der Gewichtseinheit Flüssigkeit ist nun dann merklich verschieden, wenn die Gewichtseinheit einmal eine normale Oberfläche und ein zweites Mal eine durch außerordentlich feine Zerstäubung kolossal vergrößerte Oberfläche aufweist.

## Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung

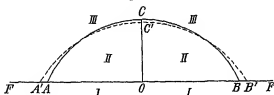
Die Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten gliedern sich in solche, bei denen feste, flüssige und gasförmige Oberflächen aneinanderstoßen, und in solche, bei denen nur flüssige und gasförmige vorkommen

### I Methoden mit festen, flüssigen und gasförmigen Grenzflächen

Wir betrachten zunächst den Fall des Aneinander grenzens einer festen, flüssigen und gasförmigen Oberfläche in schematischer Weise, wie er durch Fig 203 veranschaulicht wird

Es sei  $FF$  in Fig 203 eine ausgedehnte ebene Oberfläche eines festen Mediums  $I$ , auf ihr liege ein Tropfen  $ABC$  einer Flüssigkeit  $II$

Fig 203



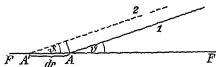
Die Grundfläche des Tropfens sei ein Kreis vom Radius  $r$ . Endlich sei  $III$  der Gasraum, der mit dem Dampf von  $II$  erfüllt ist. Von der Schwerkraft sehen wir im folgenden ab. Bei der in Fig 203 gezeichneten Form des Tropfens sind bestimmt große Grenzflächen der Flüssigkeit gegen den festen Körper und den Dampf vorhanden. Wir können nun fragen, ob die in Fig 203 gezeichnete Art des Zusammenstoßens der festen, flüssigen und gasförmigen Grenzflächen einem Gleichgewicht entspricht oder ob dies nicht der Fall ist. Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir beachten, daß in jeder Grenzfläche zweier verschiedenen Phasen eine Oberflächenenergie als vorhanden zu denken ist, daß wir also auch in einer festflüssigen und festgasförmigen Grenzfläche eine solche anzunehmen haben. Wir werden später noch Gelegenheit haben, Äußerungen dieser Oberflächenenergie kennen zu lernen. Nun kann der Flüssigkeitstropfen von Fig 203 bei konstantem Volumen ganz verschiedene Gestalt bzw. Oberfläche aufweisen, je nachdem ob er sich mehr oder minder langs der festen Oberfläche  $FF$  ausbreitet, d. h. je nachdem ob er sich mehr oder minder abflacht. Der Flüssigkeitstropfen wird nun aber eine solche Gestalt annehmen, bei der die in den Grenzflächen der drei Medien vorhandene freie Oberflächenenergie ein Minimum ist. Denn wir wissen ja, daß nach S 155 ein System unter ge-

gegebenen Bedingungen (Konstanz des Flüssigkeitsvolumens) nur dann im Gleichgewicht ist, wenn seine freie Energie ein Minimum aufweist<sup>1)</sup>

Wir wollen uns nun denken, daß der Tropfen aus der Lage  $ABC$  in die Lage  $A'B'C'$  übergeführt werde. Hierbei vermindert sich seine Höhe aus  $OC$  um eine endliche Größe in  $OC'$ . Der Durchmesser seiner Grundfläche wächst von  $AB$  um eine endliche Größe bis zu  $A'B'$ , die Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit  $II$  und ihrem Dampf  $III$  ändert sich hierbei in nicht einfach angebbare Größe. Nehmen wir jedoch nur eine verschwindend kleine Vergrößerung des Grundflächenradius  $r$  vor, so können wir die Vergrößerung der Grenzfläche flüssig-gasförmig leicht angeben.

Wir können dann, wie in Fig. 204 gezeichnet, die Schnittlinien der erwähnten Grenzfläche mit der Zeichenebene in der ersten und

Fig. 204



zweiten Lage in der Nähe von  $F$  als parallel annehmen und von  $A$  in Linie 1 auf Linie 2 eine Senkrechte fallen. Nennen wir den Winkel, den die Grenzfläche flüssig-gasförmig mit der festen Oberflächenebene  $FF$  bildet,  $\vartheta$ , so ist ihre gesamte Vergrößerung beim Übergang von Lage 1 in Lage 2 gegeben durch  $d \cos \vartheta$   $\alpha_{II}$ . Nennen wir nun die Oberflächenspannungen zwischen  $I$  und  $II$   $\sigma_{II}$ , zwischen  $I$  und  $III$   $\sigma_{III}$ , endlich zwischen  $II$  und  $III$   $\alpha_{III}$ , so können wir leicht die durch die neue Tropfenlage bedingten Veränderungen der freien Oberflächenenergien in allen Grenzflächen angeben. Die freie Oberflächenenergie der Grenzfläche zwischen  $I$  und  $II$  wächst um  $2\pi d \cos \vartheta \alpha_{II}$ , da diese Grenzfläche selbst um  $2\pi d$  wächst, die der Grenzfläche  $II/III$  wächst analog um den Betrag  $2\pi d \cos \vartheta \alpha_{III}$  und die der Grenzfläche  $I/III$  nimmt um den Betrag  $2\pi d$   $\sigma_{III}$  ab, da die Grenzfläche selbst um den Betrag  $2\pi d$  kleiner wird. Ist die Lage  $ABC$  (Fig. 203) eine Gleichgewichtslage, so darf eine kleine Verschiebung derselben keine Änderung der freien Energie zur Folge haben, weil letztere sonst kein Minimum hatte. Es gilt somit die Gleichung

$$2\pi dr (\sigma_{II} + \alpha_{III} \cos \vartheta - \sigma_{III}) = 0$$

bzw

$$\sigma_{II} + \alpha_{III} \cos \vartheta = \sigma_{III}$$

<sup>1)</sup> C. F. Gauß benutzte als erstes das Prinzip des Minimums der potentiellen Energie, das in analoger Weise wie das der freien Energie hier brauchbar ist, zur Erklärung der Kapillitärerscheinungen.



oder endlich

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{III} - \sigma_{II}}{\sigma_{III}} \quad (257)$$

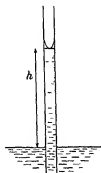
Die Gl (257) gibt demnach die Größe an, die der Winkel  $\vartheta$ , d. h. der Winkel zwischen der festen und flüssig-gasförmigen Grenzfläche im Gleichgewichtsfall annehmen muß. Dieser Winkel wird der Randwinkel genannt. Wenn  $\sigma_{III}$  größer als  $\sigma_{II}$  ist, so ist der Randwinkel ein spitzer (benetzende Flüssigkeit: Wasser und Glas), wenn  $\sigma_{III}$  kleiner als  $\sigma_{II}$  ist, so ist er ein stumpfer (nichtbenetzende Flüssigkeit: Quecksilber und Glas). Wenn jedoch  $\sigma_{III}$  größer als  $\sigma_{II} + \sigma_{III}$  ist, so wird der Quotient auf der rechten Seite von Gl (257) größer als 1, ist  $\sigma_{II}$  größer als  $\sigma_{III} + \sigma_{III}$ , so wird er kleiner als -1. In beiden Fällen hat dann  $\vartheta$  keinen angebbaren Wert, da der  $\cos \vartheta$  nicht den Wert  $\pm 1$  übersteigen kann. In diesem Falle tritt eine völlige Ausbreitung der Flüssigkeitstropfens über die feste Oberfläche ein, die Flüssigkeit benetzt den festen Körper, wie man sagt, völlig.

### Steighohenmethode

Die für den physikalischen Chemiker wichtigste Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ist die Steighohenmethode. Bei dieser wird die Steighöhe beobachtet, die sich in einem in die Flüssigkeit tauchenden Kapillarrohren eingestellt. In Fig 205 ist schematisch die Flüssigkeitsoberfläche außerhalb und innerhalb des Kapillarrohrens angedeutet.

Bekanntlich erheben sich die meisten Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser, in Glaskapillaren zu mehr oder minder beträchtlicher Höhe über das Flüssigkeitsniveau im Außengefaß, andere, wie Quecksilber, zeigen dagegen innerhalb der Kapillare einen niedrigeren Stand als das Außenniveau. Wir wollen uns zunächst mit dem ersten Fall beschäftigen. Die Flüssigkeit erhebe sich im Gleichgewicht in einer kreiszylindrischen Kapillare vom Halbmesser  $r$  um die Höhe  $h$  über das äußere Niveau. Wenn Gleichgewicht bei dieser Höhe  $h$  des Flüssigkeitsniveaus vorhanden ist, so darf eine kleine virtuelle Verschiebung des Flüssigkeitsmeniskus mit keiner Änderung der freien Energie des Systems verknüpft sein. Wir nennen die Oberflächenspannung in der Grenzfläche fest-flüssig  $\sigma_{f,l}$ , in der Grenzfläche fest-gasförmig (Dampf der Flüssigkeit)  $\sigma_{f,g}$  und in der Grenzfläche flüssig-gasförmig  $\sigma_{l,g}$ . Lassen wir den Flüssigkeitsmeniskus der Kapillare von der Gleichgewichtslage

Fig 205



aus um  $dh$  steigen, so vermehrt sich die freie Oberflächenenergie an der fest-flüssigen Grenzfläche um  $2\pi dh \sigma_{FL}$ , die an der fest-gasförmigen Grenzfläche vermindert sich um  $2\pi dh \sigma_{LG}$ , während die freie Oberflächenenergie an der flüssig-gasförmigen Grenzfläche konstant bleibt. Insgesamt findet also bei dieser virtuellen Verschiebung ein Zuwachs der freien Oberflächenenergie um  $2\pi dh (\sigma_{FL} - \sigma_{LG})$  statt. Gleichzeitig wächst aber auch die freie Gravitationsenergie des Systems, da die Verschiebung  $dh$  mit der Hebung von Flüssigkeitsmassen verknüpft ist. Wir können uns am einfachsten denken, daß bei der Verschiebung des Meniskus um  $dh$  eine Flüssigkeitsmenge  $\pi dh \delta$  um die Höhe  $h$  gehoben wurde, wenn  $\delta$  die Flüssigkeitsdichte ist, und daß außerdem auch die Flüssigkeitsmasse des Meniskus, dessen Volumen  $v$  durch die Meniskusoberfläche, seine untere horizontale Tangentialebene und die Kapillarwandung abgegrenzt wird, um die Höhe  $dh$  verschoben wurde. Die Arbeitsleistung gegen die Schwerkraft beträgt also  $\pi dh \delta gh + v \delta g dh$ . Der gesamte Zuwachs des Systems an freier Energie beträgt demnach

$$2\pi dh (\sigma_{FL} - \sigma_{LG}) + \pi dh \delta gh + v \delta g dh$$

Dieser Zuwachs muß den Wert Null haben, daher folgt die Gleichung

$$h + \frac{v}{\pi} = \frac{2(\sigma_{LG} - \sigma_{FL})}{\delta g}$$

Nun folgt aus Gl (257) für den Randwinkel

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{LG} - \sigma_{FL}}{\sigma_{LG}}$$

der Ausdruck

$$\sigma_{LG} \cos \vartheta = \sigma_{LG} - \sigma_{FL}$$

Setzen wir dies in die obige Gleichung ein, so bekommen wir endlich

$$h + \frac{v}{\pi} = \frac{2\sigma_{LG} \cos \vartheta}{\delta g} \quad (258)$$

Aus der Gl (258), in welcher das Meniskushöhe nur die Rolle einer Korrektionsgröße spielt, erkennt man, daß die Höhe, bis zu welcher die Flüssigkeit in einem Kapillarrohr ceteris paribus aufsteigt, dem Halbmesser der Kapillare umgekehrt proportional ist. Daher werden namhafte Steighöhen nur in engen Röhren beobachtet. Benetzt die Flüssigkeit die Kapillarwandung völlig, d. h. breitet sie sich über der Kapillarwandung aus, dann ist der Winkel  $\vartheta$  zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Kapillarwandung gleich 0 und  $\cos \vartheta = 1$ <sup>1)</sup>. Ist der Kapillarahalb-

<sup>1)</sup> Man könnte Bedenken haben, Gl (258) für den Grenzfall einer völlig benetzenden Flüssigkeit anzuwenden, da die in ihr verwendete Gl (257) gerade für den Fall der völligen Benetzung ihre Gültigkeit verliert. Daß dennoch die für den

messer so klein, daß man den Meniskus durch eine Halbkugel vom Radius  $r$  begrenzt denken kann<sup>1)</sup>, so ist das Volumen  $v$  des Meniskus gleich der Differenz des Zylindervolumens  $r^2\pi$  und des Halbkugelvolumens  $\frac{2}{3}r^3\pi$ , d. h.  $v$  beträgt  $\frac{r^3\pi}{3}$ . Wenden wir beide erwähnten Bedingungen<sup>2)</sup> auf Gl (258) an, so wird diese zu

$$h + \frac{r}{3} = \frac{2\sigma_{fg}}{r\gamma\delta} \quad (258a)$$

Man sieht also, daß man durch Messung der Steighöhe, des Kapillalarbalmessers und der Flüssigkeitsdichte die Oberflächenspannung zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampfe bestimmen kann. Aus Gl (258) geht hervor, daß Flüssigkeiten, die die Kapillawandung nicht benetzen, wie z. B. Quecksilber, bei denen also  $\cos\vartheta$  negativ ist, auch einen negativen Wert für  $h$  aufweisen. Für diese Flüssigkeiten erhält man also eine Kapillardepression statt einer Kapillarelevation.

Wir wollen die Erscheinungen in Kapillarrohren auch noch auf eine zweite Art dem Verständnis näher bringen durch eine Betrachtung, die zum erstenmal von A. Dupré<sup>1)</sup> angestellt worden ist. Wir bedienen uns hierbei der Fig. 206 (S. 612).

Wir schneiden uns aus einer Flüssigkeitsoberfläche, die eine beliebige Krümmung haben mag, ein Flächenelement in der folgenden Weise heraus. Wir nehmen einen beliebigen Punkt  $O$  der Flüssigkeitsoberfläche und zeichnen uns eine Kurve, deren Punkte alle in der Oberfläche der Flüssigkeit liegen und die gleiche Entfernung  $\rho$  vom Punkt  $O$  haben. Es gelten also die Gleichungen  $OA = OB = OC = OD = \rho$ . Das Flächenelement  $OABCD$  ist aber nicht ein Element einer ebenen

Fall der völligen Benetzung richtige Formel aus (4) (258) beim Einsetzen des Wertes 1 für  $\cos\vartheta$  folgt, erkennt man folgendermaßen. Wir können uns denken, daß im Fall der völligen Benetzung die Flüssigkeit die gesamte innere Kapillawandung (Fig. 205) mit einer dünnen Flüssigkeitshaut überzieht. Bei einer virtuellen Verschiebung aus der Gleichgewichtslage wird dann nur die Grenzfläche flüssig gasförmig verändert, da die fest flüssige Grenzfläche konstant bleibt und eine fest gasförmige überhaupt nicht vorhanden ist. Für die virtuelle Verschiebung gilt dann wie oben

$$2r\pi \delta h \sigma_{fg} + r^2\pi \delta h \gamma \delta g + v \delta g \delta h = 0,$$

woraus die Gleichung

$$h + \frac{r}{3} = \frac{2\sigma_{fg}}{r\gamma\delta}$$

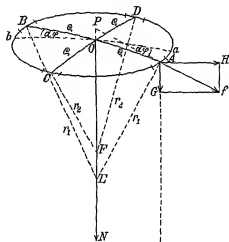
folgt. Von dem hier entwickelten Gesichtspunkt erscheint das Aufsteigen einer völlig benetzenden Flüssigkeit in einer Kapillare auf das Stehen nach Verwundung der sehr großen Grenzfläche flüssig gasförmig, die durch Überziehen der inneren Kapillawände mit einer Flüssigkeitshaut entsteht, zurückgeführt.

<sup>1)</sup> A. Dupré, Ann. chim. phys. (4), 7, 409 (1866) u. 9, 379 (1866).

Fläche, sondern zeigt Krümmungen, die nach verschiedenen Richtungen beliebig verschieden sein können. Wir errichten nun im Punkte  $O$  die Flächennormale  $ON$  nach innen und legen eine beliebige Ebene durch diese Normale hindurch, deren Schnittlinie mit dem Oberflächenelement  $AB$  heiße  $AOB$ . Eine zweite Ebene durch  $ON$ , die zur ersten Schnittebene senkrecht sei, zeige eine Schnittlinie mit dem Oberflächenelement, die  $CD$  heißen möge.

Wir können nun sowohl für die Kurve  $AOB$  als  $COD$  die Krümmungskreise zeichnen und bei der Kleinheit von  $\rho$  annehmen, daß die

Fig. 206



entsprechenden Stücke der Krümmungskreise mit den Schnittlinien  $AOB$  und  $COD$  zusammenfallen<sup>1)</sup>. Die Mittelpunkte der beiden Krümmungskreise liegen in der Flächennormalen  $ON$ , es sind dies die Punkte  $E$  und  $F$ , die Krümmungsradien sollen die Größe  $r_1$  und  $r_2$  haben. Wir schneiden nun ein kleines Stück  $Aa$  auf der das Oberflächenelement begrenzenden Kurve heraus und betrachten die auf diese Strecke  $Aa$  wirkende Oberflächenspannung. Damit die Flüssigkeitsoberfläche wie eine elastische Membran gespannt ist, haben wir uns die Oberflächenspannung  $\sigma$  an jedem Zentimeter der Begrenzungslinie in der Oberfläche, d. h. z. B. bei  $A$  in Richtung der Tangente  $PA$  nach außen ziehend zu denken. Da die Größe von  $Aa$  sehr angenähert  $\rho d\varphi$  ( $\varphi$  Winkel  $\angle OAA$ ) ist, so ist die an  $Aa$  angreifende Spannung  $f$  gegeben durch  $\rho d\varphi \sigma$ . Die an  $Aa$  ziehende Kraft  $f$  können wir nun in eine Komponente

<sup>1)</sup> Betrifft der Begriffe Krümmung, Krümmungsmittelpunkt und Krümmungskreis siehe H. A. LORENTZ, Lehrbuch der Differential und Integralrechnung, 2. Aufl., S. 213 f.

parallel der Oberflächennormalen  $ON$  und eine dazu senkrechte zerlegen. Die Normalkomponente  $AG$  ist nun gleich  $f \cos(f, AG)$ . Da Winkel  $f, AG$  und  $G, EO$  komplementär sind und der letzte Winkel gleich Winkel  $AE O$  ist, so ist der Kosinus von  $f, AG$  gleich dem Sinus von  $AE O$ , welcher letzterer sehr angenähert  $= \frac{\rho}{r_1}$  ist. Die Normalkomponente der Kraft  $f$  beträgt also

$$f \frac{\rho}{r_1} = \frac{\rho^2}{r_1} d\varphi \sigma$$

Für das Begrenzungs-element  $Bb$  resultiert natürlich ebenfalls eine gleich große Normalkomponente  $\frac{\rho^2}{r_1} d\varphi \sigma$ , so daß beide Begrenzungs-elemente einen Normaldruck  $2 \frac{\rho^2}{r_1} d\varphi \sigma$  heften<sup>1)</sup>. Analog resultieren für die bei  $C$  und  $D$  liegenden Begrenzungs-elemente je die Normaldrücke  $\frac{\rho^2}{r_2} d\varphi \sigma$ , wo der Krümmungsradius  $r_2$  des zu der Schnittlinie  $CO D$  gehörenden Krümmungskreises einzusetzen ist. Von den vier genannten Begrenzungs-elementen resultiert also ein Normaldruck

$$2\sigma \rho^2 d\varphi \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

den wir uns in  $O$  angreifend denken können oder der auch auf die vier Flächenelemente  $\rho d\varphi$  gleichmäßig drückend vorgestellt werden kann.

Wir werden nun weiter durch die Flächennormale  $ON$  je zwei aufeinander senkrechte Schnitte legen, die wir durch Drehung der Schnitte  $AOB$  und  $CO D$  um die Normale  $ON$  erhalten. Durch Addition aller Gruppen von je vier Druckkomponenten, die auf vier zusammengehörige Begrenzungs-elemente wirken, erhalten wir den gesamten auf das Oberflächenelement wirksamen Normaldruck

$$2\sigma \Sigma \rho^2 d\varphi \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Hier variieren aber die Werte von  $r_1$  und  $r_2$  mit der Lage der schneidenden Ebenen. Es gibt nun unter allen schneidenden, durch  $ON$  gehenden Ebenen eine mit dem kleinsten und eine mit dem größten Krümmungsradius, die wir  $R_1$  und  $R_2$  nennen wollen<sup>2)</sup>. Es läßt sich

<sup>1)</sup> Es ist einleuchtend, daß durch die Linien  $ABCD$  angreifenden, die Flüssigkeitsmembran spannenden Kräfte die Membran gegen die unter ihr liegende Flüssigkeit gedrückt wird.

<sup>2)</sup> Diese sog. Hauptkrümmungsebenen stehen ebenfalls bei jeder beliebig gekrümmten Fläche aufeinander senkrecht.

nun zeigen<sup>1)</sup>, daß für jedes beliebige Paar von zwei aufeinander senkrechten, durch  $ON$  gehenden Schnitten die Gleichung

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

gültig ist, die Summe  $\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$  behält also einen konstanten Wert bei, wie man auch die Schnittpaare legen mag, und es gilt daher für den Normaldruck

$$2\alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \Sigma \rho^2 d\varphi$$

Da wir je vier Begrenzungs-elemente stets zusammengefaßt haben, ist die Summe  $\Sigma$  nur über einen Winkel  $\varphi$  von 0 bis  $\frac{\pi}{2}$  zu bilden, so daß wir endlich für den Normaldruck den Ausdruck

$$\sigma \rho^2 \pi \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

bekommen. Bedenken wir, daß wir mit sehr großer Annäherung den Inhalt des Flächenelementes  $OABCD = \rho^2 \pi$  setzen können, so können wir sagen, daß auf die Flächeneinheit einer Oberfläche an der Stelle, wo ihre Krümmung durch den Ausdruck  $\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$  charakterisiert ist, infolge der Oberflächenspannung stets ein Normaldruck

$$t_n = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad (259)$$

wirkt

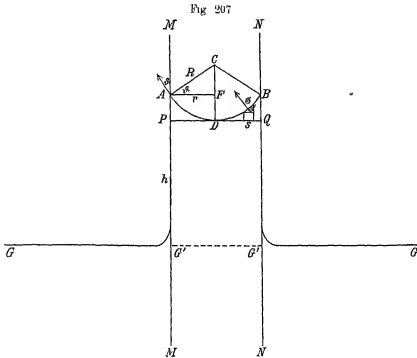
Wir haben unseren bisherigen Betrachtungen eine nach außen konvexe Flüssigkeitsoberfläche zugrunde gelegt. Es ist jedoch auch aus der Ableitung unmittelbar klar, daß auf jedes Element einer nach außen konkaven Flüssigkeitsoberfläche infolge der Oberflächenspannung ein nach außen gerichteter Normalzug von der pro Quadratzentimeter durch Gl (259) gegebenen Größe ausgeübt wird. Da eine Zugkraft das entgegengesetzte Vorzeichen wie eine Druckkraft aufweist, so müssen wir, um Gl (259) beizubehalten, den Hauptkrümmungsradien einer konkaven Oberfläche negative Vorzeichen zuschreiben.

Die Erklärung des Aufsteigens oder Tiefsinkens von Flüssigkeiten in Kapillaren ergibt sich nun an Hand von Fig 207 folgendermaßen.

In der Kapillare sei die Flüssigkeit durch den konkaven Meniskus  $ADB$  nach oben begrenzt. Der Meniskus sei ein Teil einer Kugel-

<sup>1)</sup> Vgl. H. A. Lorentz, Lehrbuch der Differential und Integralrechnung, 2. Aufl. S. 272.

oberfläche mit dem Mittelpunkt  $C$  und dem Radius  $R$ . Der Meniskus stoße ferner unter dem Winkel  $\vartheta$  auf die Kapillarwandung. Wir greifen ein Flächenelement  $\sigma$  des Meniskus heraus, auf welches nach Gl. (259) ein Normalzug  $f_n = \frac{2\sigma}{R}$  ausgeübt wird, da bekanntlich die Krümmung einer Kugeloberfläche allenthalben durch den reziproken Wert ihres Radius gegeben ist. Wir projizieren nun das Flächenelement  $\sigma$  auf die



Tangentialebene  $PQ$  des Meniskus, seine Projektion  $s$  hat dann den Flächeninhalt  $\sigma \cos \vartheta'$ , wo  $\vartheta'$  der Winkel zwischen  $\sigma$  und  $PQ$  ist. Wir zerlegen nun den Normalzug  $\frac{2\sigma}{R}$  in eine vertikale und horizontale Komponente, von denen die horizontale durch die Adhäsion der Flüssigkeit an der Kapillarwandung nicht zur Geltung kommt. Die Vertikal-komponente dagegen, die eine Größe  $\frac{2\sigma}{R} \cos \vartheta'$  besitzt, wirkt derart, daß sie dem Gewicht einer Flüssigkeitssäule vom Querschnitt  $s$  und der Steighöhe  $h$  das Gleichgewicht hält. Wir haben uns nämlich den Flüssigkeitsmeniskus als elastische Membran zu denken, an der die ganze Flüssigkeitssäule in der Kapillare festhaftet. Nun drückt auf das äußere Flüssigkeitsniveau  $GG'$  in Fig. 207 der Atmosphärendruck  $p$ ,

daher muß auch in der Ebene  $G'G'$ , die innerhalb der Kapillare dasselbe Niveau wie  $GG$  aufweist, nach den Gesetzen der Hydrostatik im Gleichgewicht der Druck  $p$  herrschen. Dem Augenschein nach wirkt aber in  $G'G'$  außer dem auf den Meniskus ausgeübten Atmosphärendruck  $p$  noch der von dem Gewicht der Flüssigkeitssäule in der Kapillare herrührende hydrostatische Druck. Es muß also die von der Oberflächenspannung herrührende Zugkraft das Gewicht der Flüssigkeitssäule gerade aufheben. Nun fanden wir für die vertikale Komponente der Zugkraft auf das Flächenelement  $\sigma$  die Größe

$$f_{n,\sigma} = \frac{2\sigma}{R} \sigma \cos \vartheta' = \frac{2\sigma}{R} \sigma$$

Die an sämtlichen Oberflächenelementen des Meniskus angreifende vertikale Zugkraft ist demnach

$$F_n = \frac{2\sigma}{R} \Sigma s = \frac{2\sigma}{R} \cdot 2\pi r,$$

wo  $r$  der Halbmesser der Kapillare ist. Es besteht nach dem Gesagten somit die Beziehung

$$2\pi h \frac{\partial \eta}{\partial y} + r \frac{\partial \gamma}{\partial y} = \frac{2\sigma}{R} \cdot 2\pi r,$$

wo  $v$  wieder das Volumen des Flüssigkeitsmeniskus ist. Aus der letzten Gleichung folgt wieder

$$h + \frac{r}{2\pi} = \frac{2\sigma}{R \frac{\partial \gamma}{\partial y}}$$

Setzen wir noch für  $R$  nach Fig. 207 den Wert  $R = \frac{r}{\cos \vartheta}$ , so wird in Übereinstimmung mit Gl. (258)

$$h + \frac{r}{2\pi} = \frac{2\sigma \cos \vartheta}{r \frac{\partial \gamma}{\partial y}} \quad (258)$$

Endlich konnte man dieses Resultat noch leicht durch folgende Vorstellung erhalten. Wir denken uns den Flüssigkeitsmeniskus  $ADB$  in Fig. 207 als gespannte elastische Membran, deren Teilchen untereinander fest zusammenhalten und an der auch die unter ihr befindliche Flüssigkeitssäule fest haftet. Um die Membran mit der in ihr allenthalben konstanten Spannung  $\alpha$  zu spannen, müssen an ihrer kreisförmigen Berührungslinie mit der Kapillarwand die Kräfte  $2\pi \alpha$  in der Richtung der entsprechenden Tangenten zu Meniskusoberfläche an der Berührungslinie angreifen. Diese Membranspannung kann also nur ausgeübt werden, wenn gleichzeitig an jedem Zentimeter der Berührungslinie Meniskus-Kapillarwand die vertikalen Zugkomponenten  $\alpha \cos \vartheta$  oder insgesamt  $2\pi \sigma \cos \vartheta$  wirken. Diese vertikalen Zugkräfte kompensieren



wieder das Flüssigkeitsgewicht der in der Kapillare hochgestiegenen Flüssigkeitssäule, so daß gilt

$$1^2 \pi h \delta g + \frac{1}{2} \pi r^2 \delta g = 2 \pi r \sigma \cos \vartheta$$

oder wieder

$$h + \frac{r}{2} = \frac{2 \sigma \cos \vartheta}{\delta g} \quad (258)$$

Bei der letzten Betrachtung konnte von der Wirkung der einzelnen Flächenelemente der Meniskusoberfläche abgesehen werden

Von allen Betrachtungen führen am tiefsten die molekularen in das Verständnis der Oberflächeneigenschaften ein, wobei natürlich bei der Steighohenmethode sowohl die Wirkungen der Moleküle der festen Kapillarwand als der Flüssigkeitsmoleküle zu betrachten sein werden. Wir erwähnen vorläufig nur, daß zuerst P. S. Laplace<sup>1)</sup> (1749–1827) und später insbesondere J. D. van der Waals<sup>2)</sup> molekulare Theorien der Kapillareigenschaften schufen. Wir werden jedoch erst in dem Kapitel über den flüssigen Zustand hierauf eingehen.

Was die praktische Ausführung der Steighohenmethode anlangt, so seien im folgenden einige Apparattypen beschrieben. Ein sehr einfacher Apparat ist der von C. W. Röntgen und Schneider<sup>3)</sup>, der in Fig. 208 abgebildet ist.

Der Apparat besteht aus einer mit zweifach durchbohrten Stopfen versehenen Flasche mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Durch eine Bohrung führt ein mit Gummischlauch versehenes umgebogenes Glasrohr, durch die andere die kalibrierte und graduierte Kapillare. Der Meniskus kann durch Zusammenpressen der Luft in der Flasche mittels des Gummischlauches bewegt werden. Die Niveaudifferenz der Flüssigkeitsoberflächen wird kathetometrisch, der Kapillardurchmesser mikroskopisch ausgemessen. Die Umgebung des Meniskus wird durch ein Wasserbad auf konstanter Temperatur gehalten. Die Oberflächenspannung hängt nämlich nun von der Temperatur des Meniskus, die Steig-

Fig. 208

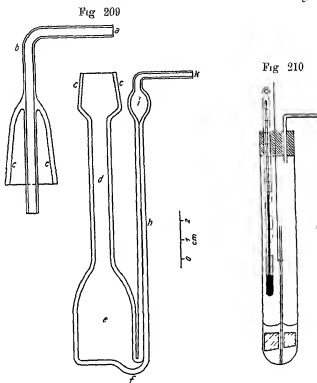


<sup>1)</sup> P. S. Laplace, *Théorie de l'action capillaire*. Supplément au livre X de la *Mécanique céleste*, p. 1–65, Paris 1806. Suppl. à la *théorie capillaire*, Paris 1807. Auch P. S. Laplace, *Oeuvres* t. IV, p. 389–552, Paris 1845 und in *Ann. d. Phys.* (1), **33** (1809).

<sup>2)</sup> J. D. van der Waals, *Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung kontinuierlicher Dichtekänderung*, *ZS. f. phys. Chem.* **13**, 657–725 (1894).

<sup>3)</sup> C. W. Röntgen u. Schneider, *Ann. d. Phys.* (3), **29**, 202 (1886).

hohe infolge der Variation des spezifischen Gewichtes der Flüssigkeit auch von der Temperatur der ganzen Flüssigkeitssäule ab. Für sehr genaue Bestimmungen muß sich daher der ganze Apparat in einem Thermostaten befinden. Da die Oberflächenspannung sehr von der Reinheit der Oberflächen abhängt, ist auf diese insbesondere zu achten<sup>1)</sup>



Ein besonders für hygroskopische Flüssigkeiten geeigneter Apparat ist der von R. Walden und R. Swinne<sup>2)</sup> in Fig. 209

Der Kopfteil *abc* ist auf den übrigen Teil aufgeschliffen, an *a* und *k* sind Trockenschläuche (Chlorcalcium,  $P_2O_5$ ) angeschlossen. Um möglichst wenig Flüssigkeit zu beanspruchen, ist der Boden des in einem Thermostaten befindlichen Gefäßes eben. Beobachtet wird wieder die Höhendifferenz in dem weiten Gefäß und der Kapillare.

<sup>1)</sup> Den Randwinkel  $\theta$  kann man bei einer die Kapillarwandung überhaupt benetzenden Flüssigkeit zum Verschwinden bringen, indem man zunächst die Flüssigkeit in der Kapillare über die Steighöhe *h* emporsaugt und dann sich einstellen läßt. Die Kapillarwand bleibt dann mit einer Flüssigkeitsschicht bedeckt. Auf diese Weise stößt die gasförmige Phase nun mehr an die flüssige Phase, während die feste ausgeschaltet ist.

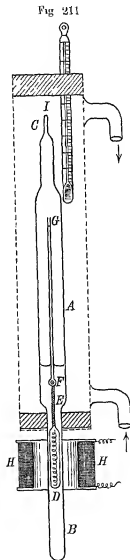
<sup>2)</sup> P. Walden und R. Swinne, ZS. f. phys. Chem. 79, 700 (1912)

Sehr einfach und bis zu den Siedetemperaturen der Flüssigkeiten brauchbar ist auch der Apparat von Ph A Guye und Th Renaud<sup>1)</sup> (Fig 210)

Ein mit Stopfen versehenes Reagenzrohr ist mit einem Thermometer, mit einem Luftkommunikationsrohr und einem Glasstabchen ausgestattet, das zur vertikalen Führung der auf dem Boden des Reagenzrohrchens aufstehenden Kapillare dient. Die in die zu untersuchende Flüssigkeit tauchende Kapillare hat an ihrem unteren Ende ein Loch zum Eindringen der Flüssigkeit. In Fig 210 sieht man noch einen zylindrischen, axial durchbohrten Glasblock, durch den die Kapillare mit leichter Reibung hindurchgeht. Er dient sowohl zur Vertikalisierung der Kapillare als zur Vermeidung des Verbrauchs größerer Flüssigkeitsmengen.

Während bei den bisher geschilderten Apparaten die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten in Berührung mit Luft gemessen wird<sup>2)</sup>, ist bei der Apparatur von W Ramsay und J Shields<sup>3)</sup> (Fig 211) nur gesättigter Dampf vorhanden.

In dem geschlossenen und evakuierten Rohr *ABC* befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit. Das Rohr ist von einem entsprechenden Temperaturbade (z B Dampfbade) umgeben. In der Flüssigkeit schwimmt ein zugeschmolzenes Glasrohr *D*, das eine Eisenspäule enthält und vermittels eines angeschmolzenen Glasstabes *E* die Kapillare *FG* trägt, die bei *F* ein Loch zum Eindringen der Flüssigkeit aufweist. Der Magnet *HH* dient dazu, um die



<sup>1)</sup> Ph A Guye u Th Renaud, J chim phys 5, 111 (1907)

<sup>2)</sup> In den meisten Fällen unterscheiden sich die gegen Luft von 1 Atm Druck und gesättigtem Flüssigkeitsdampf bis zum Siedepunkt gemessenen Werte von  $\sigma$  nur sehr wenig (0,5%). Siehe z B Ph A Guye u Th Renaud, J chim phys 5, 111 (1907)

<sup>3)</sup> W Ramsay u J Shields, ZS f phys Chem 12, 459 (1893). Siehe daselbst auch die Beschreibung einer komplizierten Apparatur für Drucke bis zu 100 Atm. Vgl ferner R Schenck, ZS f phys Chem 25, 347 (1898)

Kapillare nach oben oder unten zu schieben, damit der Flüssigkeitsmeniskus stets in dem oberen, genau kalibrierten Teil der Kapillare sich befindet

Um die Oberflächenspannung bei den Siedetemperaturen der Flüssigkeiten zu messen, kann auch der Apparat von R. Schiff<sup>1)</sup> (Fig. 212) dienen

Man hängt zwei verschieden weite kommunizierende Kapillaren bekannten Halbmessers ( $r_1$  und  $r_2$ ), die mit einem Quecksilbergewicht beschwert sind, in dem Dampf der siedenden Flüssigkeit auf. Die Kapillaren sind zum Teil ebenfalls mit der Flüssigkeit gefüllt, es stellt sich ein bestimmter Höhenunterschied  $H$  der Flüssigkeit in beiden Kapillaren her. Denken wir uns die beiden Kapillaren zunächst getrennt in eine und dieselbe Flüssigkeit mit großer ebener Oberfläche tauchend, so würden, wenn wir die Meniskuskorrektion vernachlässigen, die sich einstellenden Steighöhen sein

$$h_1 = \frac{2\sigma \cos \vartheta}{r_1 \delta g} \quad \text{und} \quad h_2 = \frac{2\sigma \cos \vartheta}{r_2 \delta g}$$

und daher

$$H = h_1 - h_2 = \frac{2\sigma \cos \vartheta}{\delta g} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

bzw

$$\frac{2\sigma \cos \vartheta}{\delta g} = H \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \quad (260)$$

Da in beiden Fällen, ob die Kapillaren getrennt in die Flüssigkeit tauchen, oder ob sie miteinander verschmolzen und mit Flüssigkeit gefüllt sind, Kommunikation zwischen ihnen vorhanden ist, muß sich in beiden Fällen derselbe Wert von  $H$  vorfinden. Es ist somit der Wert von  $\sigma$  mit Hilfe des Schiff'schen Apparates aus Gl. (260) bestimmbar.

Betreffs der Genauigkeit der Steighöhenmethode sind besonders die Arbeiten von P. Volkmann<sup>2)</sup> einzusehen. Wir erwähnen schließlich noch, daß sich die Steighöhenmethode außer für mittlere Temperaturen auch für Messungen sowohl bei sehr tiefen als sehr hohen Temperaturen eignet.

<sup>1)</sup> R. Schiff, Ber. d. chem. Ges. 15, 2965 (1882), Lieb. Ann. 228, 47 (1884).

<sup>2)</sup> P. Volkmann, Ann. d. Phys. (3), 11, 777 (1880), 17, 863 (1882), 53, 653 (1894), 56, 483 (1895), 62, 505 (1897), 66, 114 (1898).

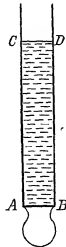


## Methode des Tropfengewichts

Von Th Tate<sup>1)</sup> ist gefunden worden, daß das Gewicht eines von einer Rohre abfallenden Tropfens ceteris paribus dem Durchmesser des Rohres und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit proportional ist. Wir können dieses sogenannte Tatesche Gesetz leicht unter vereinfachten Annahmen herleiten, wenn wir Fig 213 betrachten.

In einer Rohre vom Halbmesser  $r$  sei Flüssigkeit bis zum Niveau  $CD$  vorhanden, es falle von  $AB$ , dem untersten Querschnitt der Rohre, ein Tropfen ab. Der Moment, in dem der Tropfen von der Rohre abfällt, kann in erster Annäherung als ein Moment des Gleichgewichtes allein an dem Vorgang beteiligten Kräfte angesehen werden<sup>2)</sup>. In diesem Moment wirkt von außen Kräfte auf die Flüssigkeitsmasse des Tropfens: unterhalb  $AB$  erstens die Schwerkraft, welche nach unten zieht, zweitens die Oberflächenspannung der Flüssigkeitshaut und der Auftrieb der den Tropfen umgebenden Atmosphäre, welche genannten beiden Kräfte nach oben gerichtet sind, endlich drittens der in der Querschnittsebene  $AB$  herrschende innere Flüssigkeitsdruck, der die Flüssigkeit unter  $AB$  nach unten drückt und teilweise auch von dem auf  $CD$  lastenden Atmosphärendruck herührt. Nennen wir das Gewicht des fallenden Tropfens  $G$  in Gramm, so zieht die Kraft  $Gg$  nach unten und die Oberflächenspannung  $2\pi r\sigma$  nach oben. Den inneren Flüssigkeitsdruck in der Querschnittsebene  $AB$  können wir leicht angeben, wenn wir annehmen, daß die Oberfläche des Tropfens unmittelbar unter  $AB$  eine kreiszylindrische ist. Wenden wir dann Gl (259) an, so haben wir zu bedenken, daß der Krümmungsradius  $R_1$  der Zylindermantelfläche gleich  $\infty$  ist, da die Schnittlinien Gerade, parallel zur Zylinderachse, sind, und daß weiter der Krümmungsradius  $R_2$  der Schnittlinie an einer zur Zylinderachse senkrechten Schnittebene gleich  $r$ , dem Halbmesser der Rohre, ist. Jeder Quadratcentimeter der Flüssigkeitsoberfläche in unmittelbarer Nähe der Ebene  $AB$  übt also einen Normaldruck  $\frac{\sigma}{r}$  auf die innere Flüssigkeit aus<sup>3)</sup>, zu dem sich noch der Atmosphärendruck gesellt. Im Gleichgewichtsfall muß daher der innere Flüssigkeitsdruck

Fig 213



<sup>1)</sup> Th Tate, Phil Mag (4), 27, 176 (1864)

<sup>2)</sup> In Wirklichkeit muß der Vorgang, um ein genaues Resultat zu erhalten, als ein dynamischer behandelt werden.

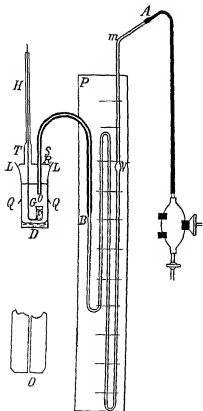
<sup>3)</sup> Da die Zylindermantelfläche nach außen konvex ist, so resultiert aus Gl (259) ein Druck und nicht ein Zug.

in der Ebene  $AB$  gleich dem Atmosphärendruck  $p$  vermehrt um  $\frac{\sigma}{r}$  sein. Auf die ganze Fläche  $AB$  wirkt demnach der Flüssigkeitsdruck  $\frac{1}{2} \pi \sigma = \sigma \pi$ , vermehrt um  $p \cdot \pi$  nach unten ein. Bedenken wir, daß die Wirkung des Atmosphärendrucks auf den Tropfen sich aufhebt, da sie von allen Seiten gleichmäßig erfolgt, so ist die Gleichgewichtsbedingung

$$2 \pi \sigma = G \cdot g + \sigma \pi \quad \text{oder} \quad \alpha \pi r = G \cdot g \quad (261)$$

Die genauere Theorie für das dynamische Phänomen des Abtropfens, nach der die Gl (261) zu modifizieren ist, wurde von Lord Rayleigh<sup>1)</sup>

Fig 214a u b



und insbesondere von Th Lohmstein<sup>2)</sup> entwickelt. Eine große Reihe sehr genauer experimenteller Untersuchungen über die Methode des Tropfengewichts ist von J Livingstone, R Morgan und seinen Mitarbeitern<sup>3)</sup> durchgeführt worden. Einer der von Morgan verwendeten Apparate<sup>4)</sup> ist in Fig 214a und b dargestellt.

Morgan verwendet seine Methode nur zu relativen Messungen, indem die Oberflächenspannung einer Eichflüssigkeit als bekannt vorausgesetzt wird. Mißt man unter sonst

<sup>1)</sup> Lord Rayleigh, Phil Mag (5) 48: 421 (1899)

<sup>2)</sup> Th Lohmstein, Ann d Phys (4) 20, 287, 606 (1906); 21, 1030 (1906); 22, 787 (1907); ZS f phys Chem 64, 686 (1908); F Kohlrausch, Ann d Phys (4), 20, 798 (1906); 22, 191 (1907)

<sup>3)</sup> J Livingstone, R Morgan u R Stevenson, ZS f phys Chem 63: 151 (1908); Morgan u E Higgins: ib 64, 170 (1908); 77, 389–355 (1911); 78, 139–147 (1911); Morgan u E G Thomson: ib 78, 148–168 (1911)

Morgan u G K Daghlrian, ib 78, 169–184 (1911); Morgan u F W Schwartz, ib 78, 185–207 (1911); Morgan: I Amer Chem Soc 33, 1060–1071 (1911) und 33, 127–1290 (1911)

<sup>4)</sup> Ein Apparat für größte Genauigkeit ist bei Morgan, ZS f phys Chem 64, 170 (1908), ein sehr bequemer und handlicher, ib 77: 943 (1911) zu finden.

gleichen Bedingungen die Tropfengewichte der Eichflüssigkeit und der unbekannten Flüssigkeit, so folgt aus Gl (261)

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{G_1}{G_2}$$

Moigan mißt nun direkt nicht die Tropfengewichte, sondern die Tropfenvolumen, aus denen mittels der bekannten spezifischen Flüssigkeitsgewichte die eistenen leicht zu finden sind. Zu diesem Zwecke verwendete Moigan eine genau graduierte und kalibrierte Kapillarrohre (Kapillarburette), die auf einer Skala montiert ist und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wird. Das Volumen der Kapillare, das zwischen zwei um 1 mm abstehenden Teilstücken liegt, beträgt nur 0,000056—0,000046 ccm. Bei *B* ist ein erweitertes Kapillarrohr angesetzt, das bei *S* verengt ist und dessen Mundstück bei *O* die Form von Fig 214b zeigt. Die Kapillarmündung ist unter 45° exakt scharf abgeschrägt, wodurch die Fläche, von welcher der Tropfen abfällt, genau definiert wird. Auf diese Weise wird ein Hinaufkriechen der Flüssigkeit langs der äußeren Kapillariwand, das zu Fehlern Veranlassung gibt, völlig vermieden. Das Rohr *SO* trägt einen mit Schliff versehenen Deckel *R*, der das Gefäß *D* verschließt. *F* ist ein Napfchen, welches mittels des Stabes *G* vertikal verschoben werden kann und zur Füllung der Kapillarburette mit Flüssigkeit dient. Auf dem Boden von *D* ist eine dünne Flüssigkeitsschicht ausgebreitet, die Röhre *H* ist mit Filterpapier, das mit der Flüssigkeit getränkt ist, ausgestopft. *LLQQ* dienen zum Festhalten des Deckels mit Hilfe von Drahtspulen. Will man ein Tropfenvolumen messen, so saugt man mit Hilfe eines an *A* angeschlossenen Gummiballes die Flüssigkeit bis *S* hoch und hest den Flüssigkeitsstand in der Kapillare, z. B. bei *V* ab. Sodann läßt man durch Druckgebung mit Hilfe des Gummiballes ganz langsam bei *O* einen Tropfen entstehen und abfallen und saugt wieder bis *S* zurück. Die Differenz der Flüssigkeitsstände am anderen Ende der Flüssigkeitssäule (bei *V*) gibt das Volumen des abgefallenen Tropfens. Es muß auch bei dieser Methode auf sehr genaue Temperaturkonstanz geachtet werden (genaue Thermostaten). Insbesondere ist aber zu beachten, daß nichts von dem sich bildenden Tropfen durch Verdampfung verloren geht<sup>1)</sup>. Man erreicht dies dadurch, daß man die Flüssigkeit *D* um 10—20° über die Meßtemperatur erwärmt und dann auf diese abkühlt, wobei sich der Dampf in Form eines feinen Nebels auf den Wänden von *D* niederschlägt.

Daß für einen und denselben Apparat der Quotient aus Tropfen-

<sup>1)</sup> Wie werden später sehen, daß der Dampfdruck dieser Tropfen größer als über ausgedehnten, ebenen Flüssigkeitsflächen ist.

gewicht und Oberflächenspannung eine Konstante ist, kann man aus Tab 70 (Moigan) entnehmen, in der die angegebenen Werte von  $\sigma$  nach anderen Methoden bestimmt wurden<sup>1)</sup>

Tabelle 70

Durchmesser des Mundstückes etwa = 0,62 cm

1 mm auf der Bürette = 0,00008 cm

Substanz	Temp	Volumen des fallenden Tropfens in ccw	Spez (Gewicht	Gewicht des fallenden Tropfens in mg $G_p \cdot r$	Ober- flächen- spannung in Dynen $\alpha$	$K_p \cdot r = \frac{G_p \cdot r}{\sigma}$
Benzol	30,5*	0,03880	0,867	33,64	26,58	1,260
	60,7	0,08420	0,893	28,50	23,77	1,251
Chlorbenzol	28,5	0,08561	1,098	39,10	31,02	1,261
	65,0	0,08220	1,058	34,07	26,91	1,266
Anilin	37,8	0,05033	1,013	50,99	40,69	1,250
	58,2	0,04675	0,982	45,91	37,82	1,290
Chinolin	38,0	0,04912	1,091	58,58	42,80	1,265
	65,0	0,04572	1,060	48,47	38,22	1,268
Wasser	25,5	0,08812	0,9960	87,85	69,70	1,260
	56,9	0,08180	0,9848	80,55	64,79	1,244
	79,2	0,07742	0,9722	75,20	60,97	1,298

Mittelwert von  $K_p \cdot r$

$1,258 \pm 0,004$

Mittlerer Fehler der Einzelwerte

$\pm 0,013$

Von weiteren Arbeiten, die sich mit der Tropfenmethode beschäftigen, seien noch die von J Traube<sup>2)</sup>, Ph A Guye und L Perrot<sup>3)</sup>, G N Antonow<sup>4)</sup> und O Ollivier<sup>5)</sup> genannt

Die weiteren Methoden der Messung von Oberflächenspannungen, bei denen fest-flüssig-gasförmige Grenzflächen auftreten, können hier nur erwähnt werden. Es gehören hierbei die Messung der Oberflächencrümmerung einer Flüssigkeitskuppe, die am oberen Rande

<sup>1)</sup> Nach Th Lohnstein, ZS f phys Chem 84, 410 (1913) ist jedoch die genau Konstanz der Quotienten aus  $G$  und  $\alpha$  für die gewählten Substanzen und den gewählten Rohdurchmesser nur eine zufällige, die sich aus der genaueren Theorie voraussagen läßt und unter anderen Versuchsständen nicht zutreffen würde. Die Berechnung der  $\sigma$  Werte mußte dann aus den Versuchsdaten unter Anwendung komplizierterer Formeln erfolgen.

<sup>2)</sup> J Traube, J f prakt Chem 34, 292 u 515 (1886), Ber d chem Ges 19, 1678 (1886), 20, 2644 (1887)

<sup>3)</sup> Ph A Guye u L Perrot, Arch sc phys et nat (4), 11, 225 (1901), 15, 182 (1903)

<sup>4)</sup> G N Antonow, I chim phys 5, 372 (1907)

<sup>5)</sup> H Ollivier, Ann chim phys (8), 10, 229 (1907)



ines Rohres erzeugt wird (H v Helmholtz und W König<sup>1)</sup>, G Meyer<sup>2)</sup>, H Siedentopf<sup>3)</sup> und Stockle<sup>4)</sup>), die Messung der charakteristischen Dimensionen flacher Tropfen auf festen Unterlagen, oder flacher Luftblasen in der zu untersuchenden Flüssigkeit, wobei die Luftblasen unterhalb einer festen, die Flüssigkeit oberhalb der abschließenden Grenzfläche sich befinden (G Quincke<sup>5)</sup>), die Messung des Kapillarzuges an einer in eine Flüssigkeit eintauchenden, an einem Wagarm aufgehängten Platte (L Wilhelmy<sup>6)</sup>), die Messung des Abreißgewichtes von horizontalen Platten (Gay-Lussac<sup>7)</sup>), die an einem Wagarm hangend mit der Flüssigkeitsoberfläche in Berührung gebracht werden und durch Auflage von Gewichten auf der anderen Seite der Wage bis zum Abreißen gebracht werden (Timberg<sup>8)</sup>), Weinberg<sup>9)</sup>, Gallenkamp<sup>9)</sup>, M Cantor<sup>10)</sup>), und endlich die Messung des Blasendrucks, bei welcher der Druck gemessen wird, der nötig ist, um eine Luftblase aus einer in die Flüssigkeit eintauchenden Kapillare herauszupressen (M Cantor<sup>10)</sup>, R Feustel<sup>11)</sup>, J Jaeger<sup>12)</sup>, Whatmough<sup>13)</sup> und Czapek<sup>14)</sup>)

## II Methoden mit flüssig-gasförmigen Grenzflächen.

Außer den bereits aufgezählten Methoden zur Bestimmung von Oberflächenspannungen gibt es noch einige, die ausschließlich mit flüssig-gasförmigen Grenzflächen arbeiten. Die theoretische Behandlung dieser Methoden ist jedoch schwierig. Wir sehen dabei von ihrer Besprechung ab, zumal sie vorwiegend ein physikalisches Interesse haben. Es geht uns zunächst hierher die Methode der Kapillarwellen, deren Theorie insbesondere von W Thomson<sup>15)</sup> (Lord Kelvin) gegeben wurde. Bei ihr

<sup>1)</sup> H v Helmholtz u W König, Ann d Phys (3), 16, 1 (1862)

<sup>2)</sup> G Meyer, Ann d Phys (3), 53, 864 (1894)

<sup>3)</sup> H Siedentopf, Ann d Phys (3), 61, 235 (1897) Messung von  $\sigma$  bei geschmolzenen Metallen

<sup>4)</sup> Stockle, Ann d Phys (3), 66, 499 (1898)

<sup>5)</sup> G Quincke, Ann d Phys (2), 139, 1 (1870)

<sup>6)</sup> L Wilhelmy, Ann d Phys (2), 119, 186 (1863)

<sup>7)</sup> G Timberg, Ann d Phys (3), 30, 588 (1887)

<sup>8)</sup> B Weinberg, ZS f phys Chem 10, 39 (1892)

<sup>9)</sup> W Gallenkamp, Ann d Phys (4), 9, 475 (1902)

<sup>10)</sup> M Cantor, Ann d Phys (3), 47, 399 (1892)

<sup>11)</sup> R Feustel, Ann d Phys (4), 16, 61 (1905)

<sup>12)</sup> G Jaeger, Wien Ber IIa, 100, 245 u 493 (1891)

<sup>13)</sup> Whatmough, ZS f phys Chem 39, 129 (1902)

<sup>14)</sup> Czapek, Methode zur direkten Bestimmung der Oberflächenspannung bei Plasmahaut von Pflanzenzellen, Jena, G Fischer 1911

<sup>15)</sup> W Thomson, Phil Mag (4), 42, 375 (1871), siehe auch Poynting-Thomson, A Textbook of Physics, Bd I, S 157

werden durch zwei feine Spitzen, die an den Zinken einer schwingenden Stammgabel befestigt sind und 1–2 mm tief in die Flüssigkeit tauchen, Oberflächenwellen erzeugt, die unter dem Einfluß der Schwerkraft und Oberflächenspannung stehen. Durch Messung ihrer Wellenlänge  $\lambda$  nebst Schwingungszahl  $\nu$  und Flüssigkeitsdichte  $\delta$  weiß man die Größe von  $\sigma$ . Bezüglich dieser Methode, die auch für extrem tiefe und hohe Temperaturen geeignet ist, sind hauptsächlich die Arbeiten L. Grunmachs<sup>1)</sup> einzusehen. Bei der Methode der schwingenden Flüssigkeitsstrahlen, deren Theorie von Lord Rayleigh<sup>2)</sup> entwickelt wurde, tritt aus einer vertikalen Rohre von z. B. elliptischem Querschnitt ein Flüssigkeitsstrahl aus, der um seine nahezu kreiszylindrische Gleichgewichtsform Schwingungen vollführt. Es sind hier hauptsächlich die Arbeiten von P. O. Pedersen<sup>3)</sup> und N. Bohm<sup>4)</sup> zu nennen. Zum Schluß ist noch die Methode der schwingenden Tropfen zu erwähnen (P. Lenard)<sup>5)</sup>, bei welcher ein fallender Tropfen nicht seine kugelförmige Gleichgewichtsform dauernd beibehält, sondern seine Gestalt Schwingungen um diese Gleichgewichtsform vollführt. Die in diesem Abschnitt genannten Methoden haben noch deshalb ein besonderes Interesse, weil man mit ihnen die Oberflächenspannungen stets frischer Flüssigkeitsoberflächen mißt, die gegen ältere meistens Unterschiede infolge molekularer Veränderungen<sup>6)</sup> zeigen.

## Resultate

Bezüglich des Druckeinflusses auf die Oberflächenspannung einer reinen Flüssigkeit ist so gut wie nichts bekannt, da nur der Fall des Aneinanderstoßens von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf leicht zu übersehen ist, der gesättigte Dampf aber bei jeder Temperatur nur einen einzigen Dampfdruck aufweist. Die Druckänderungen, die auf die Oberflächenspannung Einfluß üben, sind also stets mit Temperaturänderungen verbunden<sup>7)</sup>. Wir wollen deshalb nur die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten betrachten.

Daß die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mit steigender Temperatur abnimmt, ist zu erwarten, weil diese Spannung die Grenz-

<sup>1)</sup> L. Grunmach, Ann. d. Phys. (4), **3**, 660 (1900), **4**, 367 (1901), **6**, 559 (1901), **9**, 1261 (1902), **15**, 401 (1904), **22**, 107 (1907), **28**, 217 (1909), Phys. ZS **11**, 980–984 (1910), **12**, 847–859 (1911), siehe auch A. Kalahne, Ann. d. Phys. (4), **7**, 440 (1902).

<sup>2)</sup> Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **29**, 71 (1879), **34**, 130 (1882).

<sup>3)</sup> P. O. Pedersen, Proc. Roy. Soc. A, **207**, 341–392 (1907).

<sup>4)</sup> N. Bohm, Phil. Trans. (A), **200**, 281–317 (1909).

<sup>5)</sup> P. Lenard, Ann. d. Phys. (3), **30**, 209 (1887), Heidelb. Ber. **1910**, 18 Abh.

<sup>6)</sup> Vgl. hierzu H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 42.

flächenspannung zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase darstellt und diese Grenzfläche bei der kritischen Temperatur verschwindet und somit auch ihre Spannung Null wird. In der Tat wird auch die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  bei allen Flüssigkeiten durch die lineare Formel

$$\alpha_\theta = \alpha_0 (1 - t/\Theta) \quad (262)$$

wiedergegeben, wo  $\alpha_0$  sich auf den Celsiusnullpunkt bezieht und  $t$  der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung ist. Würde diese lineare Formel bis in die nächste Nähe der kritischen Temperatur  $\Theta_0$

gelten, so würde sich die kritische Temperatur ( $\alpha_{\Theta_0} = 0$ ) zu  $\frac{1}{t}$  berechnen. In der Nähe der kritischen Temperatur nimmt jedoch  $\alpha_\theta$  nicht mehr linear, sondern etwas langsamer ab, wie dies Fig. 215 veranschaulicht.

Zu dem aus dem Kurventeil niedriger Temperaturen linear extrapolierten kritischen Temperatur hat man bei allen Flüssigkeiten noch einen bestimmten Betrag  $\Delta$  (ca.  $6^\circ$ ) hinzuzuzählen, um die kritische Temperatur zu erhalten. Zählt man nun die Versuchstemperatur von dem korrigierten kritischen Temperatur  $\Theta_0 - \Delta$  nach rückwärts, bildet man also die Differenzen  $\Theta_0 - \Delta - \Theta$ , so nimmt Gl. (262) die einfachere Gestalt

$$\alpha_\theta = \alpha_0 t (\Theta_0 - \Delta - \Theta) \quad (262a)$$

an, wo die Größe  $\alpha_\theta$  den vom korrigierten kritischen Temperaturpunkt ab gezählten Temperaturen direkt proportional ist.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit bereits hier ein sehr interessantes Gesetz streifen, das uns später (s. 2. Buch) bei Besprechung des molekularen Aufbaues der Flüssigkeiten noch genauer beschäftigen wird. Rechnet man nach R. v. Eötvös<sup>1)</sup> sowie W. Ramsay und J. Shields<sup>2)</sup> nicht mit der freien Oberflächenenergie pro Quadratzentimeter, die numerisch gleich  $\alpha$  ist, sondern mit der molekularen, so kommt man zu einer interessanten Gesetzmäßigkeit. Unter der molekularen Oberflächenenergie hat man das Produkt aus der Größe  $\sigma$  und der Oberfläche eines Mols der flüssigen Substanz, wenn diese Kugelform zeigt, zu verstehen. Das Molekulargewicht der Flüssigkeit ist hierbei gleich dem ihres Dampfes gesetzt. Nennen wir das Molekulargewicht der Flüssigkeit  $M$ , ihre Dichte  $\delta$  (Gramm pro Kubikzentimeter), so ist das Volumen eines Mols in

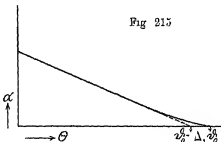


Fig. 215

<sup>1)</sup> R. v. Eötvös, Ann. d. Phys. (3), 27, 452 (1886)

<sup>2)</sup> W. Ramsay u. J. Shields, Phil. Trans. (A), 189, 647 (1893)

Kubikzentimeter  $\frac{M}{\delta}$ , der Radius des kugelförmig gedachten Volumens  $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{M}{\delta}\right)^{1/3}$ , die Oberfläche des kugelförmigen Molvolumens daher

$$4\pi \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{M}{\delta}\right)^{2/3}$$

Die molare Oberflächenenergie ergibt sich dann nach Gl (262a) zu

$$\sigma_0 = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{M}{\delta}\right)^{2/3} = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{M}{\delta}\right)^{2/3} \alpha_0 \gamma (\vartheta_0 - \Delta - \Theta)$$

Es zeigt sich nun zunächst empirisch, daß der Faktor  $\left(\frac{M}{\delta}\right)^{2/3} \alpha_0 \gamma$  für die große Mehrzahl der Flüssigkeiten eine Konstante  $K$  ist, so daß gilt

$$\sigma_0 \left(\frac{M}{\delta}\right)^{2/3} = K (\vartheta_0 - \Delta - \Theta) \quad (263)$$

Die molekulare Oberflächenenergie ist also den von der korrigierten kritischen Temperatur ab gezählten Temperaturdifferenzen direkt proportional. Die Konstante  $K$  hat nach den genauesten Ermittlungen von Moigan den Wert von 2,11 Erg, wo  $\sigma$  in Dynen pro Zentimeter und  $\delta$  in Gramm pro Kubikzentimeter zu rechnen ist. Daß  $K$  für viele Flüssigkeiten einen nahezu konstanten Wert aufweist, geht auch aus den in Tab 71 verzeichneten Daten alterer Beobachter hervor.

Tabelle 71.

Stoff	$K$	Beobachter	Literaturstelle
Stickstoff	2,00	Baly u. Donnan	I Chem Soc 81, 907 (1902)
Sauerstoff	1,92	" "	"
Argon	2,02	" "	"
Kohlenoxyd	2,00	" "	"
Kohlensäure	2,24	Verhoff	Comm Lab of Phys Leiden Nr 28 (1896)
Siliciumtetrachlorid	2,08	Ramsay u. Shields	ZS f phys Chem 12, 433 (1898)
Sulfurylchlorid	2,16	" "	"
Benzol	2,10	" "	"
Aethyläther	2,17	" "	"
Ammoniak	2,05	" "	"
Pyridin	2,23	" "	"
Nitrobenzol	2,23	" "	"
Tetrachlorkohlenstoff	2,11	" "	"
Schwefelkohlenstoff	2,02	" "	"

Bei manchen Flüssigkeitsklassen, wie z. B. Alkoholen und Fettsäuren, ergeben sich mit den Molekulargewichten der Dämpfe viel kleinere

Tabelle 72  
Oberflächenspannung verflüssigter Gase der Halogene usw

Stoff	$\theta$	$\alpha$	Beobachter	Literaturstelle
Wasserstoff	-252°	2	Dewar	Proc Roy Soc 68 860 (1901)
Stickstoff	-195,9	8,8	Grunmach, Baly u. Donnan	Ann d. Phys. [4] 22, 107 (1907) bzw. J. Chem. Soc. 81, 907 (1902)
Sauerstoff	-182,7	13	"	"
Argon	-186,1	11	Baly u. Donnan	"
Fluor	-187	14	Morse u. Dewar	C. R. 125 505 (1897)
Chlor	-72	33,6	Grunmach	Ann d. Phys. [4] 4, 267 (1901)
Brom	+20	38,0	Ramsay u. Aston	J. Chem. Soc. 65 173 (1894)
Phosphor	+73,3	49,1	"	"
Schwefel	+160	ca 60	Zackendracht, Quincke	Ann d. Phys. [4] 21 141 (1906), bzw. [2] 135, 621 (1868)
Selen	+217	71	"	"
Wasser	+16	73,1	P. Volkmann	Ann d. Phys. [3] 66, 164 (1898)
Kohlenoxyd	-190	11	Baly u. Donnan	"
Kohlendioxyd	+13,2	1,8	Verschaffelt	Versl. Koninkl. Akad. v. Wetensch. 4, 74 (1893/96) zit. nach Bebl. 20, 343 (1896)
Ammoniak	-28	41,8	Grunmach	"
Stickoxyd	-89,3	26	Grunmach	Ann d. Phys. [4] 15 401 (1904)
Schwefeldioxyd	-25	33,5	Grunmach	"
Schwefeltrioxyd	+20	30	Schenck	Leib. Ann. 316 1 (1901)

*K*-Werte (aliphatische Alkohole 1,0—1,6, organische Säuren 0,8—1,6, Wasser 0,9—1,2), bzw mit dem normalen *K*-Wert (2,11) viel größere *M*-Werte. Man schließt dann (siehe später) bei solchen Flüssigkeiten, daß ihr Molekulargewicht im flüssigen Zustand ein Mehrfaches von dem am dampfartigen ist (Assoziation).

Wir heben noch besonders hervor, daß die im folgenden häufig betrachteten Stoffe, Kohlensäure und Äthyläther, nach Tab 71 nicht assoziierte Stoffe sind.

Zum Schlusse seien noch einige numerische Daten für  $\alpha$  in Dynen pro Zentimeter (Tab 72—75), und für den Temperaturkoeffizienten  $\gamma$  (Tab 76) nach H. Freundlich<sup>1)</sup> mitgeteilt.

Tabelle 73  
Oberflächenspannung von Metallen

Stoff	$\theta$	$\alpha$	Beobachter	Literaturstelle
Natrium (gegen $\text{CO}_2$ )	90°	520	Quincke	Ann d Phys [2], 135, 621 (1868)
Kalium " "	58	860	"	" " [9], 62, 450 (1897)
Kupfer " "	1080	1000	Heizfeld	" [8], 67, 467 (1899)
Silber	1960	750	Gladenwitz	" [4], 62, 694 (1897)
Gold	1070	612	Heydweiller	" [4], 61, 285 (1897)
Kadmium	865	810	Siedentopf	" [4], 66, 499 (1898)
Quecksilber (i Vakuum)	15	436	Stoocke	" [4], 66, 499 (1898)
Zinn	277	610	Siedentopf	l c
Blei	889	500	"	l c
Antimon (gegen $\text{CO}_2$ )	432	240	Quincke	l c
Wismut	316	420	Siedentopf	l c
Eisen	1200	ca 1000	Quincke	l c
Platin	1770	ca 1500—2000	"	l c

Tabelle 74  
Oberflächenspannung geschmolzener Salze

Stoff	$\theta$	$\alpha$	Beobachter	Literaturstelle
NaCl	820°	120	Traube	Ber d chem Ges 24, 3074 (1891)
KCl	790	100	"	" " " " "
NaBr	770	110	"	" " " " "
KBr	750	94	"	" " " " "
KJ	700	86	"	" " " " "
$\text{KNO}_3$	338	110	Bottomley	J Chem Soc 83, 1421 (1903)
$\text{K}_2\text{CO}_3$	880	170	Traube	l c

<sup>1)</sup> H. Freundlich, Kapillarchemie, S 30 f

Tabelle 75  
Oberflächenspannung organischer Verbindungen

Stoff	$\theta$	$\alpha$	Beobachten	Literaturstelle
Benzol	20°	28,8	Volkman	Ann d Phys [3], 56, 457 (1895)
Toluol	20	28,2	"	"
Methylalkohol	20	23,0	Ramsay u Shields	ZS f phys Chem 12, 483 (1898)
Aethylalkohol	20	22,0	"	"
Aethyläther	20	16,5	"	"
Ammoniak	20	37,1	"	"
Essigsäure	20	23,5	"	"
n Buttersäure	20	26,3	"	"
Chloroform	20	26	Magie	Ann d Phys [3], 25, 421 (1885)
Tetrachlorkohlenstoff	20	25,7	Ramsay u Shields	l c
Schwefelkohlenstoff	20	33,5	"	l c

Tabelle 76

Stoff	$\gamma$	Beobachten	Literaturstelle
Stickstoff	0,018	Baly u Donnan	J Chem Soc 81, 907 (1902)
Argon	0,013	"	"
Kohlenoxyd	0,013	"	"
Kadmium	0,00042	Siedentopf	Ann d Phys [9], 61, 225 (1897)
Quecksilber	0,00035	"	"
Zinn	0,00027	"	"
Eisen	0,00029	"	"
Wasser	0,0020	Volkman, Forch	Ann d Phys (3), 56, 488 (1895), bzw Ann d Phys (4), 17, 749 (1905)
Benzol	0,0035	Renaud u Guye	J chim phys 5, 81 (1908)
Aethylalkohol	0,0027	Ramsay u Shields	ZS f phys Chem 12, 483 (1898)
Phenol	0,0029	Fenstel	Ann d Phys [4], 16, 61 (1905)
Essigsäure	0,0038	"	"
Anilin	0,0025	Renaud u Guye	l c
Nitrobenzol	0,0028	Fenstel	l c
Schwefelkohlenstoff	0,0029	Ramsay u Shields	l c

## 8 Verdampfen der Flüssigkeiten.

Wie wir bereits S 432 ff sahen, gehört bei jeder Temperatur zu einer Flüssigkeit ein einziger wohl definierter gesättigter Dampfdruck<sup>1)</sup>. Bringen wir also in einen großen evakuierten Raum eine genügend große Flüssigkeitsmenge, die nur einen Teil von ihm ausfüllt, so geht ein Teil

<sup>1)</sup> Über Einschränkungen dieses Satzes siehe weiter unten.

der Flüssigkeit in den gasförmigen Zustand über und erfüllt den über der Flüssigkeit zur Verfügung stehenden Raum, dessen Wandungen die gleiche konstante Temperatur  $T$  wie die Flüssigkeit und der Dampf haben sollen, bis zu einem bestimmten Druck, d. h. dem Druck  $p$  des gesättigten Dampfes. Nur bei diesem Druck  $p$  herrscht bei der Temperatur  $T$  Gleichgewicht zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase. Drückt man bei konstant gehaltener Temperatur stärker auf den Dampf, so muß er sich völlig kondensieren, drückt man weniger stark, so muß die ganze Flüssigkeit verdampfen<sup>1)</sup>. Erst wenn die gasförmige oder flüssige Phase verschwunden ist, kann bei der herrschenden Temperatur  $T$  und dem gewählten größeren oder kleineren Druck wieder Gleichgewicht für die übrigbleibende Phase bestehen. Ebenso gut wie man die Temperatur als unabhängige Variable des Gleichgewichts Flüssigkeit-Dampf behandelt, als deren Funktion der Dampfdruck erscheint, kann man auch den Dampfdruck als unabhängige Variable ansehen und die Temperatur als Funktion betrachten. Man kann dann sagen, daß zu jedem Dampfdruck  $p$  nur eine einzige Temperatur des flüssig-gasförmigen Systems gehört, bei der Flüssigkeit und Dampf nebeneinander bestehen können. Ist die Temperatur des Systems höher als die zu dem Druck  $p$  gehörige und wird sie konstant gehalten, so verdampft die Flüssigkeit, ist sie niedriger, so kondensiert sich der Dampf.

Die kinetische Deutung des gesättigten Dampfdruckes wollen wir erst später bringen und jetzt nur noch darauf hinweisen, daß sämtliche Flüssigkeiten übereinstimmend ein sehr starkes Ansteigen des Dampfdruckes mit der Temperatur, etwa nach einer Exponentialkurve, aufweisen. Der allgemeine Verlauf einer Dampfdruckkurve ist demnach ein analoger, wie der von Fig. 216.

Als Abszissen sind in Fig. 216 Celsiusstemperaturen, als Ordinaten die zugehörigen Dampfdrucke,  $z. B.$  in  $mm Hg$  oder in Atmosphären verzeichnet. Über die allgemeine Form der diesen Dampfdruckkurven zugrunde liegenden Gleichungen wird uns die Anwendung der Thermodynamik später belehren.

Ist in dem abgeschlossenen Raum über der Flüssigkeit ursprünglich kein Vakuum, sondern ein indifferentes Gas, d. h. ein solches, das chemisch nicht mit der Flüssigkeit reagiert, zugegen, so verdampft die Flüssigkeit ebenfalls in diesen mit dem indifferenten Gas erfüllten Raum hinein, und zwar bei nicht allzu hohen Drucken des indifferenten Gases<sup>2)</sup> bis zu genau dem gleichen Druck  $p$ , wie wenn über der Flüssigkeit sich nur der reine Flüssigkeitsdampf befindet. Der einzige Unterschied gegen-

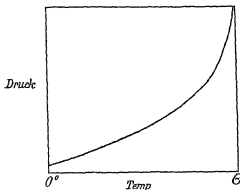
<sup>1)</sup> Hierbei ist Voraussetzung, daß der Druck andauernd größer oder kleiner als  $p$  gehalten wird.

<sup>2)</sup> Über Einschränkungen dieses Satzes siehe weiter unten.



über dem letzten Fall ist nur der, daß die Verdampfung der Flüssigkeit bis zu dem Druck  $p$ , d. h. die Einstellung des Gleichgewichtes, bei Anwesenheit eines Fremdgases langsamer erfolgt. Die verdampfenden Flüssigkeitsmoleküle müssen zu gleichmäßiger Erfüllung des Dampf-raumes durch das indifferenten Gas erst hindurchdiffundieren<sup>1)</sup>. Diese Unabhängigkeit des Dampfdruckes von der Anwesenheit eines indifferenten Gases ist eine spezielle Folge des uns bereits bekannten Dalton'schen Gesetzes<sup>2)</sup> (S. 42), nach welchem ein verdünntes Gas (Dampf) sich in einem von anderen verdünnten Gasen erfüllten Raum so benimmt, als

Fig. 216



ob es allein vorhanden wäre. Es ist also sehr zu beachten, daß für das Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf nur der Partialdruck des Flüssigkeitsdampfes und nicht etwa der Gesamtdruck maßgeblich ist.

Bei den Erscheinungen des Verdampfens bzw. Kondensierens muß man noch weiter beachten, daß bei Verwandlung von 1 Mol Flüssigkeit bei der Temperatur  $T$  und dem gesättigten Dampfdruck  $p$  in 1 Mol gesättigten Dampf von gleicher Temperatur und gleichem Druck stets eine ganz bestimmte Warmemenge von der Flüssigkeit von außen aufgenommen wird (molekulare Verdampfungswärme) und daß weiter bei der Kondensation von 1 Mol gesättigtem Dampf der gleichen Temperatur  $T$  und des gleichen Druckes  $p$  zu 1 Mol Flüssigkeit unter denselben Versuchsumständen die gleiche Warmemenge wieder von dem Dampf herausgegeben wird (molekulare Kondensationswärme). Durch die Existenz der Verdampfungs- bzw. Kondensationswärmen wird uns die selbsttätige Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase verständlich, wie gleich erläutert sei.

Bei den Betrachtungen zu Anfang dieses Abschnittes suchten wir

<sup>1)</sup> Betreffs der Diffusion siehe das dritte Buch.

<sup>2)</sup> Vgl. O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd. I, S. 768.

über die zwei Zustandsvariablen  $p$  und  $T$  des Systems Flüssigkeit-Dampf unabhängig zu verfügen<sup>1)</sup> Wir dachten uns hierbei erstens z. B. 1 Mol Flüssigkeit und 1 Mol Dampf in einem aufrecht stehenden Zylinder mit verschiebbarem Stempelkolben (Fig. 109), umgeben von einem großen Warmebad der konstanten Temperatur  $T$ , und übten auf den Kolben verschiedene beliebige, aber während eines Versuches konstante Drücke  $p$  aus, wobei eine Phase verschwand, wenn  $p$  nicht der zu  $T$  gehörige Dampfdruck war. Zweitens konnten wir uns das unter konstant gehaltenem Druck  $p$  befindliche System in verschiedene Warmebäder beliebiger, aber konstant gehaltener Temperatur  $T$  getaucht denken, wobei ebenfalls eine Phase verschwand, wenn  $T$  nicht die zu dem Dampfdruck  $p$  gehörige Temperatur war. Wählen wir jedoch nur eine der beiden Zustandsvariablen  $p$  und  $T$  des Systems willkürlich und überlassen die Einstellung der zweiten dem System Flüssigkeit-Dampf, so wird bei passender Wahl der Mengenverhältnisse beider Phasen die Gleichgewichtseinstellung unter Erhaltung beider Phasen erfolgen. Bingen wir z. B. eine bestimmte Flüssigkeitsmenge in unseren Zylinder und schließen sie unmittelbar an ihrer Oberfläche durch eine Klappe ab (Fig. 13), so daß sich kein Dampf über ihr bilden kann, sondern vielmehr ein ganz bestimmter Druck  $p_1$  auf sie ausgeübt wird, und bringen wir weiter in den Raum zwischen Klappe und Stempelkolben eine bestimmte Menge Flüssigkeitsdampf vom Druck  $p_2$  und ziehen wir nach Einstellung der Temperaturgleichheit von Flüssigkeit, Dampf und Warmebad die Klappe fort, so wird zunächst sofort ein Druckausgleich eintreten. Der jetzt bei konstant gehaltenem Volumen und konstant gehaltener Temperatur des ganzen Systems sich unmittelbar einstellende Druck  $p$ , kann nun größer oder kleiner als der zu der Temperatur  $T$  gehörige Gleichgewichtsdruck sein. Ist er größer, so kondensiert sich der Dampf, bis nur mehr der Druck  $p$  herrscht. Es bleiben also, wenn genügend Dampf vorhanden war, beide Phasen übrig. War der Druck

<sup>1)</sup> Das gesamte System Flüssigkeit-Dampf von bestimmter Masse weist drei Zustandsvariable, nämlich Temperatur, Druck und Gesamtvolumen auf. Wählt man z. B. die Temperatur als unabhängige Variable, so ist der Druck bei Gegenwart beider Phasen festgelegt und ebenso die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf, das Volumen des Gesamtsystems ist aber durch Wahl der Temperatur noch nicht festgelegt, sondern kann beliebig zwischen dem Volumen  $v_1$ , das die ganze Systemmasse als gesättigter Dampf von der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  einnimmt, und dem Volumen  $v_2$ , das die ganze Systemmasse als Flüssigkeit unter dem Druck  $p$  aufweist, liegen (vgl. S. 438). Es kommt dies auf eine Variation des Mengenverhältnisses beider Phasen hinaus. Bei Anwesenheit beider Phasen können wir also willkürlich über eine der beiden Variablen  $p$  oder  $T$  und innerhalb der Grenzen  $v_1$  und  $v_2$  über das Gesamtvolumen des Systems verfügen. Wir können aber nicht hier  $p$  und  $T$  unabhängig voneinander wählen.

$p_2$  kleiner als der Dampfdruck  $p$ , so verdampft die Flüssigkeit bis zur Erreichung des Druckes  $p$ . War genügend Flüssigkeit vorhanden, so bleiben beide Phasen bestehen. Das Spiel der Kondensations- und Verdampfungswärme bleibt in dem geschilderten Falle (bei Temperaturkonstanz des Bades und Systems) verdeckt. Dies ist jedoch anders, wenn wir eine bestimmte Menge Flüssigkeit und Dampf von gleichem Druck  $p$ , aber verschiedener Temperatur  $T_1$  und  $T_2$  in einem adiabatischen Zylinder samt Stempelkolben zusammenbringen und den Druck konstant halten. Es wird sich zunächst ein Temperaturausgleich heinstellen<sup>1)</sup>, wobei die Temperatur  $T_1$  erreicht wird. Ist  $T_1$  höher als die zu dem Druck  $p$ , nach der Dampfdruckkurve gehörige Temperatur  $T$ , so wird Flüssigkeit verdampfen, durch die Verdampfung wird Wärme gebunden, Flüssigkeit und Dampf kühlen sich so lange ab, bis die Temperatur  $T$  erreicht ist. War genügend viel Flüssigkeit vorhanden, so bleiben beide Phasen erhalten. War die Temperatur  $T_2$  kleiner als  $T$ , so kondensiert sich bei konstant gehaltenem  $p$  ein Teil des Dampfes, wobei die Kondensationswärme frei wird, Flüssigkeit und Dampf erwärmen sich bis zur Temperatur  $T$ . War genügend Dampf vorhanden, so bleiben wieder beide Phasen nebeneinander. Von den beiden geschilderten Gleichgewichtseinstellungen bei konstant gehaltenem  $T$  und konstant gehaltenem  $p$  aus wird man sich alle weiteren Fälle der Gleichgewichtseinstellungen leicht zurecht legen können.

## Experimentelles zum Verdampfungsvorgang.

### Dampfspannung der Flüssigkeiten

Wir wollen nunmehr zunächst die verschiedenen Methoden betrachten, nach denen Dampfspannungen von Flüssigkeiten gemessen werden. Diese Methoden sind deshalb wichtig, weil, wie wir im Verlaufe unserer Betrachtungen erkennen werden, die Dampfspannungen für die chemische Aktivität der Stoffe charakteristische Größen sind.

#### Methoden

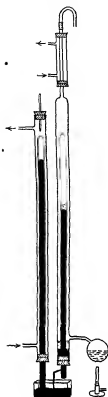
##### 1. Die statische Methode.

Ein sehr geeigneter Apparat (Fig. 217), mit dem man auf statischem Wege Dampfspannungen im Bereich mittlerer Temperaturen und mittlerer Drucke bestimmen kann, ist von W. Ramsay und S. Young<sup>2)</sup> angegeben worden.

<sup>1)</sup> Wir können dies für unsere Betrachtungen schematisch annehmen.

<sup>2)</sup> W. Ramsay u. S. Young, Phil. Trans. A 178, 57 (1887), S. Young, Stoichiometry, S. 191, London, Longmans, Green and Co. 1908.

Fig 217 a



In Fig 217 a sieht man zunächst eine von einem Wassermantel umgebene Barometerrohre, die in eine Quecksilberwanne taucht, nebst einer zweiten Barometerrohre, die von den Dämpfen einer unter bestimmtem Druck, d h bestimmter Temperatur siedenden Flüssigkeit umgeben ist. An das aus dem Rückflußkühler des zweiten Barometerrohres herausragende Rohrchen wird nämlich eine künstliche Atmosphäre, d h ein großes Luftreservoir beliebig gewählten Druckes geschlossen, um verschiedene Siedepunkte der Badflüssigkeit zu erzielen. Das zweite Barometerrohr enthält über dem Quecksilber eine kleine Schicht der zu untersuchenden Flüssigkeit, welche das Torricellische Vakuum bis zu dem durch die Versuchstemperatur vorgeschriebenen Dampfdruck erfüllt. (Nach Einstellung des Gleichgewichtes bleibt die Menge beider Phasen konstant, statische Messung.) Reduziert man die Höhe des warmen Quecksilbers im zweiten Barometerrohr auf die Temperatur des ersten und berücksichtigt noch das Gewicht der kleinen Flüssigkeitssäule, so ergibt die Differenz der Höhe der Quecksilbersäule im ersten und zweiten Barometer direkt den Dampfdruck der Flüssigkeit in Millimeter Hg an<sup>1)</sup>.

Fig 217 b



Historisch ist zu bemerken, daß auf statischem Wege Dampfspannungsmessungen in früherer Zeit hauptsächlich von J Dalton<sup>2)</sup>, J L Gay-Lussac<sup>3)</sup>, A Uie<sup>4)</sup> und insbesondere von H V Regnault<sup>5)</sup> und G Magnus<sup>6)</sup> durchgeführt worden sind. Wie auf den anderen

<sup>1)</sup> Der Apparat wird beschickt, indem man die zweite Barometerrohre umgekehrt fast völlig mit Hg füllt, an die Wasserstahlpumpe anschließt, das Hg auskocht, von der Pumpe abläßt, etwas Flüssigkeit zufügt, wieder zur Befüllung von Gasblasen auskocht, Quecksilber nachfüllt, wobei die Flüssigkeit bei richtiger Lage des Apparates in das geschlossene Ende des Barometerrohres nahe dem Ansatzrohr (Fig 217 b) sich begibt, von der Pumpe abläßt und unter Umdrehen mit abschließenden Daumen in das Quecksilberbad taucht.

<sup>2)</sup> J Dalton, Ann d Phys (1), 15, 1 (1803)

<sup>3)</sup> J L Gay-Lussac, Traité de physique 1, 287

<sup>4)</sup> A Uie, Phil Trans 1818

<sup>5)</sup> H v Regnault, Mém Acad Scienc 21, 465 (1847), 26, 339 (1862)

<sup>6)</sup> G Magnus, Ann d Phys (2), 61, 225 (1874)

Gebieten der Wärmelehre, so sind auch hier wieder die Untersuchungen Regnaults die klassischen. Wir gehen jedoch auf die Apparaturen Regnaults, deren Prinzip das gleiche wie das des Apparats von Fig 217 ist, nicht weiter ein, sondern betrachten zwei Abänderungen der statischen Methode, die angewendet werden können, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur nicht mit Quecksilber wegen chemischer Reaktion in Berührung gebracht werden darf.

Man kann sich dann eines Apparates bedienen, den A. Smith und A. W. C. Menzies<sup>1)</sup> angegeben haben (Fig 218).

Die zu untersuchende Substanz kommt in die Kugel *K* des eigentlichen Meßapparates und erfüllt weiter auch den unteren Teil des U-Rohres als Sperrflüssigkeit. Der Apparat befindet sich in einem Warmebade und steht mit einem großen Eisengefaß *I* in Verbindung, das seinerseits mit dem Manometer *M*, einem Vakuumreservoir *II* und der Wasserstaßpumpe, oder einem Druckreservoir *III* und der Druckpumpe oder endlich mit der Atmosphäre durch *S* in Verbindung gesetzt werden kann. Will man z. B. den Dampfdruck von Wasser in der Kugel *K* unterhalb 1 Atm messen, so bringt man zunächst die Badflüssigkeit

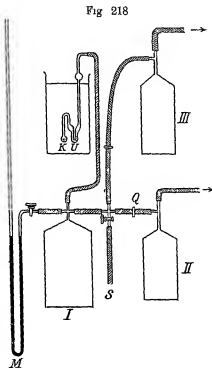


Fig 218

auf die gewünschte Temperatur. Da sowohl auf der Flüssigkeit in *K* als in *U* der Luftdruck von 1 Atm lastet, tritt noch kein Sieden ein. Man verbindet nun Gefäß *I* mit dem Vakuumreservoir und der Pumpe und erniedrigt den Druck so weit, daß Sieden eintritt. Sodann schließt man den Hahn *Q* und läßt weiter sieden, bis alle Luft zwischen *K* und *U* und alle in der Flüssigkeit gelösten Gase ausgetrieben sind. Sodann öffnet man den Hahn zur Atmosphäre und läßt Luft Zutreten, bis die Wasserspiegel in dem U-Rohr gleich hoch stehen. Sodann schließt man den Hahn und liest Temperatur und Druck (am Manometer) ab. Auf die Wasseroberfläche in der linken

<sup>1)</sup> A. Smith u. A. W. C. Menzies, Ann. d. Phys. (4), 33, 971 (1918).

Seite von  $U$  drückt dann der Druck des gesättigten Dampfes, der dem auf die rechte Wasseroberfläche ausgeübt, am Manometer  $M$  abgelesenen Druck gleich ist. Die Methode arbeitet im Bereich mittlerer Drücke bis auf etwa  $\frac{1}{10}$  % genau.

Eine andere Methode, um Dampfdrucke von Flüssigkeiten, die Quecksilber angreifen, zu messen, besteht in der Anwendung eines Glas- oder Quarz-Spinalmanometers an Stelle eines Quecksilbermanometers. Den Spinalmanometern liegt das Prinzip der Boidonschen Spnale zugrunde<sup>1)</sup>, die in den gewöhnlichen Metallfedermanometern Verwendung finden. Diese Spinalmanometer sind aus Glas zuerst von E. Ladenburg und E. Lehmann<sup>2)</sup>, sowie von R. Abegg und F. M. G. Johnson<sup>3)</sup>, aus Quarz zuerst von M. Bodenstein<sup>4)</sup> konstruiert worden. Eine Abbildung dieses Manometers ist in Fig. 219a und b gegeben.

Man sieht in Fig. 219a eine Glasspirale, deren Rohquerschnitt kein kreisförmiger, sondern ein elliptischer, flach gedrückter ist (Fig. 219b). Die Spirale ist an einem Ende zugeschmolzen und trägt ebendasselbe einen feinen Glasfaden mit kleinem Spiegel, am anderen Ende kommuniziert sie mit dem Raum, in dem der Druck gemessen werden soll. Die Glasspirale sowie der Spiegel sind von einem Glasgehäuse umgeben, das wieder mit dem Hg-Manometer  $M$  in Verbindung steht. Nachdem die Flüssigkeit in  $M$  eingefüllt ist, wird  $A$  zugeschmolzen und bei geöffnetem Hahn  $B$  sowohl  $A$  als die Glasspirale und der eine Manometerschenkel luftleer gepumpt. Damit hierbei die Flüssigkeit nicht verdampft, wird sie ( $\gamma$   $B$  durch flüssige Luft) so stark gekühlt, daß ihr Dampfdruck so gut wie Null ist. Sodann schließt man den Hahn  $B$  und  $C$  und entfernt das Kaltebad um  $A$  und ersetzt es durch ein Bad von der gewünschten Versuchstemperatur  $T$ . Die Glasspirale bzw. der Spiegel zeigen nun eine bestimmte Nulllage, wenn der Druck innerhalb der Spirale und außerhalb gleich ist. Hat man aber in der Spirale Überdruck, so rollt sie sich etwas auf, sie steckt sich, hat man Unterdruck, so rollt sie sich zusammen, sie verkürzt sich. Die Bewegung der Spirale wird durch die Drehungen des Spiegels gut

<sup>1)</sup> Siehe O. D. Chwolson, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. I, S. 449.

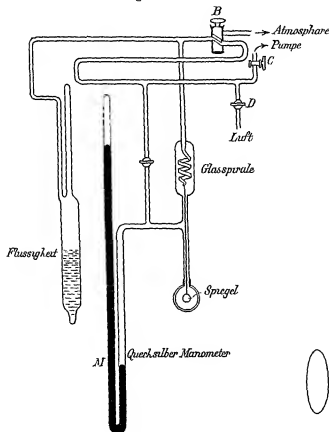
<sup>2)</sup> E. Ladenburg u. E. Lehmann, Ann. d. Phys. (4), **21**, 309 (1906), Verh. d. D. Physik. Ges. **8**, 20 (1906).

<sup>3)</sup> R. Abegg u. F. M. G. Johnson, ZS. f. phys. Chem. **61**, 457 (1908), siehe auch F. M. G. Johnson u. D. McIntosh, J. Amer. Chem. Soc. **31**, 1188 (1909).

<sup>4)</sup> M. Bodenstein u. M. Katayama, ZS. f. Elektrochem. **15**, 244 (1909), ZS. f. phys. Chem. **69**, 25 (1909), siehe auch M. Bodenstein u. G. Stack, ZS. f. Elektrochem. **16**, 961 (1910), F. Horak, Inaug. Diss. Berlin 1909, C. E. Gibson Inaug. Diss. Breslau 1911, G. Pieunet u. J. Brockmoller, ZS. f. phys. Chem. **81**, 129–170 (1912).

sichtbar gemacht (Beobachtung mit dem Fernrohr) Um allen elastischen Nachwirkungen der Spirale zu entgehen, empfiehlt es sich, das Spiralmanometer nur als Nullinstrument zu verwenden Man laßt deshalb in dem gleichen Maße, wie der Druck in *A* wächst und die Spirale sich aufzurollen bestrebt, Luft durch *D* in den Außenmantel der Spirale eintreten und erhält sie konstant auf dem Nullpunkt Hat sich Gleich-

Fig 219 a u b



gewicht eingestellt, so heßt man den Druck an dem Quecksilbermanometer *M* ab Das Spiralmanometer ist noch auf Bruchteile eines Millimeters Hg empfindlich

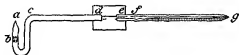
Was speziell die Bestimmungen von sehr kleinen Dampfspannungen nach der statischen Methode anlangt, so führen wir als Beispiel insbesondere die Messungen von M Thiesen und K Scheel<sup>1)</sup> betreffend die Spannkraft des Wasserdampfes bei 0° C (4,579 mm Hg)

<sup>1)</sup> M Thiesen u K Scheel, Abh d Phys-Techn Reichsanst 3, 71 (1900).

an, die mit einem Differentialmanometer nach Thiesen ausgeführt wurden, ferner die von K Scheel und W Heuse<sup>1)</sup> betreffend den Dampfdruck von unterkühltem Wasser (bis  $-15^{\circ}\text{C}$ ), wobei die Dampfdrücke 4,579 bis 1,445 mm mit Hilfe des in Fig 65 dargestellten Spitzen-Differentialmanometers festgestellt wurden<sup>2)</sup> Für Messungen des Wasserdampfdruckes von  $0^{\circ}$  bis  $30^{\circ}$  (4 579 bis 31,834 mm Hg) verwendeten K Scheel und W Heuse<sup>3)</sup> das Rayleighsche Differentialmanometer in geeigneter Weise, während sie<sup>4)</sup> für Messungen von  $30^{\circ}$  bis  $50^{\circ}$  (31,834 mm bis 92,54 mm) ein heizbares Quecksilbermanometer konstruierten<sup>5)</sup>

Messungen sehr großer Dampfspannungen nach der statischen Methode können bis zur kritischen Temperatur öfters in einem ein-

Fig 220



fachen, von W Sajontschewski<sup>6)</sup> angegebenen Apparat (Fig 220) vorgenommen werden

Zwei dickwandige Glasrohren  $abcd$  und  $efg$  sind durch einen eisernen Klotz miteinander verbunden. Von  $b$  bis in die Rohre  $efg$  hinein ist Quecksilber eingefüllt. Ueber  $b$  befindet sich etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit, während der Hauptteil der kalibrierten Rohre  $efg$  mit Luft gefüllt ist und als geschlossenes Manometer dient. Das Stück  $abc$  wird auf die Versuchstemperatur erhitzt, wobei sich ein Dampfraum in dem Schenkel  $ab$  bildet.

Sehr hohe Dampfspannungen wurden in sehr genauer Weise von L Holboin und A Baumann<sup>7)</sup> gemessen, die die Sättigungsdrucke von Wasser von  $200^{\circ}$  bis zur kritischen Temperatur  $374^{\circ}$  (11 647 bis 165 500 mm Hg) mit Hilfe einer Druckwaage bestimmten. Ihre Versuchsanordnung zeigt schematisch Fig 221.

Der Wasserdampf wird in dem Stahlzylinder  $S$  von 40 ccm Inhalt erzeugt. Von ihm führt eine Stahlkapillare  $D_3$  zu dem horizontal liegenden Rohr  $R_1$ , von diesem eine Stahlkapillare zu dem zylinderförmigen Behälter  $B$ , von da eine dritte Stahlkapillare zu dem neben

<sup>1)</sup> K Scheel u W Heuse, Ann d Phys (4), 20, 723 (1909)

<sup>2)</sup> Die eine Kammer des Manometers war mit einer Quecksilberluftpumpe, die andere mit dem zu messenden Druckraum in Verbindung.

<sup>3)</sup> K Scheel u W Heuse, Ann d Phys (4), 81, 715 (1910)

<sup>4)</sup> Siehe auch die während des Druckes erschienene Arbeit von C F Mündel, ZS f phys Chem 85, 435 (1913)

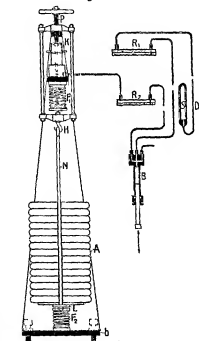
<sup>5)</sup> W Sajontschewski, Berli 3 741 (1879), siehe auch A Nadejdine, ib 7, 678 (1893)

<sup>6)</sup> L Holboin u A Baumann, Ann d Phys (4), 81, 945 (1910)



$R_1$ , ebenfalls horizontal liegenden  $R_2$  und von diesem endlich geht die Rohrleitung zu Druckwage. Das Rohr  $R_1$  ist in seiner oberen Hälfte mit Wasser, in der unteren mit Quecksilber, das Rohr  $R_2$  in seiner oberen Hälfte mit Rizinusöl, in seiner unteren ebenfalls mit Quecksilber gefüllt. Auch der von dem in dem Zylinder  $B$  beweglichen Stempelkolben freigelassene Raum sowie die zu  $B$  führenden Rohrleitungen sind mit Quecksilber gefüllt. Diverse Ventile in den Rohrleitungen sind in Fig 221 nicht eingezeichnet. Der Stahlzylinder  $S$  wird in einem

Fig 221



Oel- oder Salpeterbad erwärmt und der Kolben bei  $B$  allmählich herausgezogen, um Raum für die Bildung einer Dampfphase in  $S$  zu gewahren. Die Rohre  $R_1$  und  $R_2$  verhindern, daß das Wasser von  $S$  und das zur Dichtung der Druckwage verwendete Rizinusöl in direkte Berührung kommen. Gemessen wird die Temperatur des Bades um  $S$ , und der zugehörige Druck mittels der Druckwage. Sie besteht aus einem mit Rizinusöl gefüllten Rotgußzylinder<sup>1)</sup>, in dessen Bohrung sich der Stahlkolben  $K$  eben noch frei bewegen kann. Der außerordentlich geringe Spielraum zwischen Kolben und Zylinderwandung wird wie bei dem Amagatschen Manometer durch das Rizinusöl gedichtet. Dem von der Flüssigkeit auf den Kolben nach oben ausgeübten Druck wird durch Gewichte, die gegen den Kolben nach unten drücken, in meßbarer Weise das Gleichgewicht gehalten. Dies geschieht mit Hilfe einer Schraubenspindel  $P$ , die an ihrem unteren Ende mit Hilfe einer Stahlkappe auf dem oberen Ende des Kolbens  $K$  aufsitzt. Die Spindel  $P$  trägt ein auf sie geschraubtes Gehänge, an dessen unterem Haken  $H$  mittels der Stange  $N$  die Gewichte  $A$  (Scheiben von je 10 kg und einzelne kleinere Gewichte) aufgehängt sind. Diese Gewichte drücken bekannter Querschnitts gegen die aufsteigenden Spindel den Kolben bekannten Querschnitts gegen die Flüssigkeit nieder. Die Spindel  $P$  ist als Drucküberträger gewählt, da-

<sup>1)</sup> Das feste Traggestütze für den Rotgußzylinder ist in Fig 221 nicht gezeichnet, ebenso nicht dessen oberer Querschnitt, in dem die Spindel  $P$  verläuft. Wegen der Einzelheiten siehe die ausführlichen Zeichnungen der Originalarbeit.

mit einer Entlastung des Kolbens in bequemer Weise durchgeführt werden kann. Schraubt man nämlich die Spindel hoch, so setzt sich das Gehänge auf den nicht in Fig. 221 gezeichneten Querarm des Traggerüstes des Rotgüßzylinders auf, hierbei werden die mit Schlitz versehenen Gewichte  $A$  von der Feder  $F_2$  aufgehoben, der Trager  $N$  löst sich von dem Haken  $H$  und es drückt das Gehänge nur mehr mit seinem Eigengewicht auf die Decke des Traggerüstes. Die Feder  $F_2$  begrenzt die Bewegung des Gehanges und somit auch die des Kolbens  $K$  nach oben, verhindert also jedenfalls ein Herausschleudern von  $K$ . Der Kolben  $K$  wird wie beim Amagatschen Manometer zur Erhöhung der Empfindlichkeit in langsame Hin- und Herdrehung versetzt.

Was die Aufnahmen von Dampfdruckkurven speziell bei tiefen Temperaturen (verflüssigte Gase) nach der statischen Methode anlangt, so ist die Methodik prinzipiell dieselbe wie die bei gewöhnlicher Temperatur. Nur müssen die Flüssigkeiten in entsprechenden Kaltebädern untergebracht sein<sup>1)</sup>. Einige Literaturangaben werden weiter unten in dem Abschnitt (Versuchsergebnisse) gegeben werden. Bei sehr hohen Temperaturen ist die statische Methode der Dampfdruckmessung wohl kaum zur Anwendung gekommen<sup>2)</sup>.

Bei Gelegenheit der Besprechung der statischen Dampfdruckmessung wollen wir auch noch kurz auf die speziell zur Messung der Dichten gesättigter Dämpfe ausgebildeten Methoden eingehen. Die Methodik zur Bestimmung der Eigenschaften von ungesättigten Dämpfen wird im allgemeinen die gleiche wie bei Gasen sein, da sich die Dämpfe wie ideale oder reale Gase je nach den Bedingungen von Druck und Temperatur verhalten. Folglich werden auch ihre Dichtebestimmungen die gleichen wie die bei idealen Gasen, deren Methodik wir erst im nächsten Buch besprechen wollen, oder wie bei realen Gasen, die wir bereits betrachtet haben, sein. Bei gesättigten Dämpfen sind aber ganz spezielle Methoden ausgebildet worden.

Eine der wichtigsten hierbei gehörenden Methoden ist die von W. Fairbairn und Th. Tate<sup>3)</sup>, die in jüngster Zeit von O. Knob-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. M. W. Trauers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 250, Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn 1905 oder die während der Drucklegung erschienenen Arbeiten von F. E. E. Germain, Physik Zs. 14, 837 (1913), F. Bulle, ib. 14, 860 (1913), C. P. Mündel, Zs. f. phys. Chem. 85, 485 (1913), sowie H. Kamerlingh Onnes und Mitarbeiter in Comm. Lab. of Phys. Leiden, Nr. 137 u. 138 (1913).

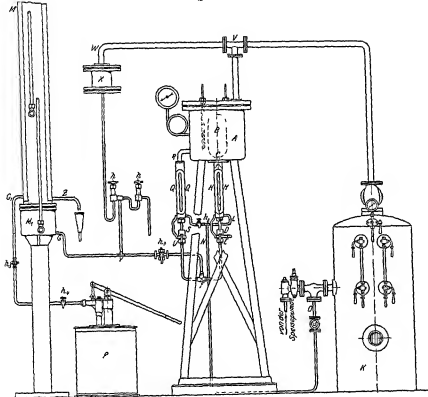
<sup>2)</sup> Es liegt in der Natur der statischen Methode, daß sie für flüssige Verunreinigungen der zu messenden Flüssigkeiten sehr empfindlich ist. Vgl. hierzu z. B. S. Young, Phil. Mag. (5), 138, 569 (1894) und G. Tammann, Ann. d. Phys. (3), 82, 683 (1887).

<sup>3)</sup> W. Fairbairn u. Th. Tate, Phil. Trans. 150, 188 (1860), Phil. Mag. (4), 21, 230 (1861).

lauch, R Linde und H Klebe<sup>1)</sup> vervollkommen worden ist. Die Apparatur der letztgenannten Forscher zur Bestimmung gesättigter Dampfdichten ist in Fig 222 gegeben.

*K* ist ein Dampfkessel, dessen Dampf den eisernen Topf *A* sowie dessen Hals *H*, der mit einem Fenster versehen ist, erfüllt. Seine Temperatur und sein Druck werden durch Thermometer und Feder-

Fig 222



manometer gemessen. Bei *L* kondensiert sich der Wasserdampf und fließt über *NO* in den Kessel zurück. Je nach der Stärke der Feuerung ist der gesättigte Dampfdruck und somit die Temperatur in *A* eine verschiedene. In dem eisernen Topf *A* befindet sich ein Glaskolben *B* samt Hals *CD*, der durch das eiserne Rohr *EFG* mit dem Manometer *M* in Verbindung steht. Ferner führt von *F* über *UQR* ein Rohr, über welches das Fensterrohr *QQ* gestieft ist, wieder in den Dampfraum von *A*. Das Manometer *M* ist ein hohes Quecksilbermanometer bis zur

<sup>1)</sup> O Knoblauch, R Linde u H Klebe, Mitteil über Forschungsarb auf d Gebiet d Ingenieurwiss, Heft 21, S 33—55 (1905)

Messung von 10 Atm, von dem jedoch in der Zeichnung nur die Anstichrohren (s. später S. 653) gezeichnet sind.  $P$  ist eine Pumpe, mit der das Quecksilber auf gewünschte Höhen gepumpt werden kann. Der Apparat wird folgendermaßen gefüllt: Man gießt in den herausgenommenen Kolben  $B$  eine abgewogene Wassermenge ein, umhüllt  $B$  mit einem Sack aus fester  $\text{CO}_2$ , setzt es mit dem  $\text{CO}_2$ -Sack in  $A$  ein, dichtet  $CD$  mit der Stopfbüchse  $D$  ab und evakuiert vermittels einer an dem Hahn  $F$  angeschlossenen Luftpumpe, wobei  $CD$  gegen Manometer und  $RS$  durch den Drieweghahn  $F'$  abgeschlossen ist. Beim Evakuieren verdampft das gefüllte Wasser nicht. Sodann füllt man durch  $h_0$  und  $F'$  Quecksilber bis zu einer Marke in  $CD$  auf, entfernt den  $\text{CO}_2$ -Sack, setzt den Deckel in  $A$  auf und heizt an, wobei durch  $F'$  keine Kommunikation zwischen  $RS$  und  $CD$  sowie dem Manometer statthat. Der Dampf umspült  $B$  und treibt die Luft aus  $A$  und  $RS$  sowie  $H$  durch den Hahn  $h_1$  aus. Sodann wird  $h_1$  geschlossen und ein solcher Dampfdruck bzw. Temperatur in  $A$  eingestellt, daß das Wasser in  $B$  völlig verdampft, also  $B$  mit ungesättigtem Dampf erfüllt ist. Man stellt dann das Quecksilberniveau in  $CD$  bei  $H$  auf die bestimmte stets konstante Marke ein, indem man aus dem Quecksilberreservoir  $X$  mittels des Heizdampfes Quecksilber über  $h_1$ ,  $F'$  nach  $CD$  treten läßt. Da man die Wassermenge sowie das Volumen von  $B$  und  $CD$  genau kennt, kann man den Druck in  $B$  schätzen und stellt ihn zunächst mit der Pumpe  $P$  in  $M$  ein. Sodann läßt man  $M$  mit  $CD$  durch  $F'$  kommunizieren und stellt genau den Druck fest, wobei das Quecksilber in  $CD$  stets auf die konstante Marke eingestellt bleibt. Da sich in  $B$  ungesättigter Dampf befindet, muß sein Druck stets geringer als der des umgebenden gesättigten Heizdampfes gleicher Temperatur sein. Man erniedrigt nun die Temperatur in  $A$  und nimmt so eine Isochoire (konstantes Volumen) des ungesättigten Dampfes in  $B$  auf. Gleichzeitig wird auch eine Dampfdruckkurve des gesättigten Dampfes aufgenommen. Ist man der Sättigung in  $B$  nahe, so läßt man die Rohren  $RS$  und  $CD$  durch  $F$  kommunizieren. Das Quecksilber steht dann in  $RS$  stets tiefer als in  $CD$ , da der gesättigte Dampf, wie erwähnt, stärker als ein gleichtemperierter ungesättigter drückt. Erniedrigt man weiter die Temperatur in  $A$ , so wird endlich die Sättigung in  $B$  und die Gleichheit des Quecksilberstandes in beiden Rohren  $RS$  und  $CD$  erreicht. Aus Temperatur und Druck dieses Momentes, der bekannten Wassermenge und dem bekannten Volumen in  $B$  weiß man die genauen Dichten des bei  $T$  gesättigten Dampfes vom Druck  $p$ . Am genauesten ergeben sich der zu der konstanten Dichte der Isochoire gehörende Druck und die zugehörige Temperatur als Schnittpunkt der aufgenommenen Druck-Temperaturkurve des gesättigten Dampfes und Druck-Temperaturkurve (Isochoire) des ungesättigten.

Von weiteren Methoden zur Bestimmung der Dichte gesättigter Dämpfe haben wir die einfache Methode von S Young, die mit konstantem Volumen des Systems Flüssigkeit-Dampf arbeitet, bereits S 476 kennen gelernt und ebenso auch bereits die Methode von W Ramsay und S Young (S 472), nach der Isothermen der zu untersuchenden Substanz aufgenommen werden. Wir weisen noch des weiteren hin auf die Methoden von A Pérot<sup>1)</sup> und von L Cailletet und E Mathias<sup>2)</sup>.

## 2. Die dynamische Methode.

Bei der dynamischen Methode zur Bestimmung von Dampfspannungen wird die Erscheinung des Siedens benutzt. Erhitzt man eine in einem offenen Gefäß befindliche Flüssigkeit, auf deren freier Oberfläche ein bestimmter äußerer Druck  $p$  (z. B. Luftdruck) lastet, so wird an der freien Oberfläche andauernd eine Verdampfung vor sich gehen, indem sich unmittelbar an der Oberfläche stets das der daselbst herrschenden Temperatur entsprechende Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und gesättigtem Dampf herzustellen versucht. Der gebildete Dampf diffundiert allmählich in den indifferenten Gasraum hinaus. Mit allmählicher Steigerung der Temperatur wird ein Punkt erreicht, bei welchem der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich dem äußeren auf der Flüssigkeit lastenden Luftdruck  $p$  ist. Man nennt diese Temperatur bekanntlich den Siedepunkt der Flüssigkeit unter dem herrschenden äußeren Druck  $p$ .

Beobachten wir die Flüssigkeit beim allmählichen Erhitzen, so merken wir, daß schon lange vor dem Erreichen des Siedepunktes Gasblasen aus der Flüssigkeit nach oben an die freie Oberfläche steigen. Es sind dies gelöste Gase (meist Luft), die bei erhöhter Temperatur aus der Flüssigkeit ausgetrieben werden. Solange sich diese Gasblasen in der Flüssigkeit befinden, verdampft natürlich auch Wasser in sie hinein bis zu dem der Temperatur entsprechenden Sättigungsdruck. Die Bedingung für das Entstehen und Wachsen dieser Gasblasen ist die, daß der in ihnen herrschende Gasdruck vermehrt um den Partialdruck des Wasserdampfes gleich den entgegenwirkenden Kräften ist, d. h. gleich der entgegenwirkenden Oberflächenspannung der Flüssigkeit vermehrt um den über der Blase lastenden hydrostatischen Flüssigkeitsdruck und äußeren Luftdruck ist. Mit Erreichung des Siedepunktes bzw. bei kleiner Ueberschreitung desselben reicht der Wasserdampfdruck schon allein aus, um Dampfblasen im Innern der Flüssigkeit zu bilden, die entgegen den widerstrebenden Kräften wachsen und zur

<sup>1)</sup> A Pérot, C R **102**, 1360 (1886), Ann. chim. phys. (7), 7, 374 (1896)

<sup>2)</sup> L. Cailletet u. E. Mathias, J. de phys. (2), 6, 379 (1886)

Oberfläche steigen können (Sieden der Flüssigkeit) Während also die Verdampfung an der freien Flüssigkeitsoberfläche bei einem bestimmten äußeren Luftdruck bei allen Temperaturen möglich ist, kann eine nennenswerte Dampf Bildung im Innern der Flüssigkeit erst eintreten, wenn der Dampfdruck dem äußeren Druck vermehrt um den hydrostatischen Flüssigkeitsdruck<sup>1)</sup> gleich ist

Die Erscheinung des Siedens ist nun aber eine sehr komplizierte und keineswegs noch völlig geklärt Die Ausbildung der Dampfphase im Innern der Flüssigkeit tritt nämlich bei Erreichung des Siedepunktes durchaus nicht mit Notwendigkeit ein Man kann nämlich die Flüssigkeit unter gewissen Vorsichtsmaßregeln mehr oder minder stark über den Siedepunkt erhitzen, ohne daß Dampf Bildung im Innern der Flüssigkeit eintritt Man spricht dann von einer überhitzten Flüssigkeit Es hat sich herausgestellt, daß zur rechtzeitigen Ausbildung der Dampfphase die Gegenwart von Staubeilchen in der Flüssigkeit erforderlich ist Diese geben die Kerne ab, an welchen die Dampfblasen zur Ausbildung gelangen Man merkt daher bei Beobachtung einer siedenden Flüssigkeit, daß sich die Dampfblasen meist an den Wänden des umschließenden Gefäßes, wo Staubeilchen vorhanden sind, bilden In der gleichen Weise erklärt sich die Wirksamkeit von Körpern, die eine Überhitzung verhindern, wie Tonscheiben, Triekohle, Platinschnitzel usw., und von Luft, die man durch die siedende Flüssigkeit leitet, die aber, wenn man sie vor dem Einleiten von Staubkeimen befreit hat, unwirksam wird Der Mechanismus dieser Wirksamkeit von Staubkeimen wird uns später klar werden Daß die Überhitzung außerordentlich weit getrieben werden kann, bis eine selbsttätige Ausbildung der Dampfphase erfolgt, erkennt man aus einem Experiment Dufours, der kleine Wassertropfen in einer Oelmischung gleicher Dichte, wie Wasser, suspendierte und bis 178° ohne Sieden erhitzen konnte Wird in einer überhitzten Flüssigkeit der Siedeverzug durch irgendeine Ursache ausgelöst, so tritt explosionsweise Dampf Bildung ein, wobei die ganze überschüssige Wärme der Flüssigkeit zur Dampf Bildung (Verdampfungswärme) verwendet wird und die Flüssigkeit sich bis zum Gleichgewichtstemperatur, die durch den äußeren Druck vorgeschrieben ist, abkühlt Eine ganz analoge Erscheinung wie die Überhitzung tritt übrigens stets bei Ausbildung einer neuen Phase auf Kühlt man z. B. ungesättigten Dampf vom konstanten Druck  $p$  bis zum Sättigungspunkt ab, so braucht durchaus nicht mit Notwendigkeit Kondensation, d. h. die Ausbildung der neuen flüssigen Phase einzutreten Der Dampf kann

<sup>1)</sup> Die Oberflächenspannung ist neben den beiden Kräften im allgemeinen zu vernachlässigen

vielmehr beträchtlich unter seinen Sättigungspunkt ohne Kondensation abgekühlt werden. Man spricht dann von einem übersättigten Dampf. Es hat sich auch hier gezeigt, daß die Anwesenheit von Keimen (Staubteilchen, Ionen), an denen sich die ersten Flüssigkeitstropfen bilden können, zur rechtzeitigen Ausbildung der Flüssigkeitsphase in dem Dampf nötig ist. Wir werden ebenfalls weiter unten auf den analogen Mechanismus dieser Erscheinung eingehen. Tritt in dem übersättigten Dampf plötzlich die Auslösung ein, so erwärmt er

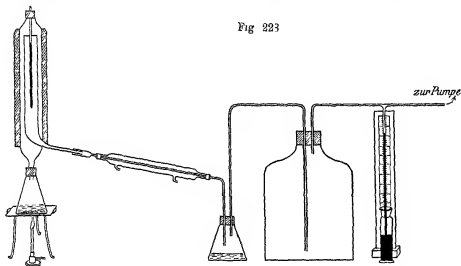


Fig. 223

sich auf die durch seinen Druck vorgeschriebene Gleichgewichtstemperatur, da bei der plotzlichen Kondensation eine entsprechende Kondensationswärme frei wird.

Aus den erwähnten Gründen muß man bei der Bestimmung des Siedepunktes einer Flüssigkeit gewisse Vorsichtsmaßregeln beachten. In Fig. 223 ist ein einfacher Apparat abgebildet, der zur Siedepunktbestimmung dienen kann.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einem Glaskolben erhitzt und ihr Siedeverzug durch Siedeerleichterung (z. B. Platinschnitzel) möglichst aufgehoben. Da die Ueberhitzung der Flüssigkeit aber nie völlig vermieden wird, nimmt man die Temperaturmessung niemals in der Flüssigkeit vor. Der Dampf der siedenden Flüssigkeit geht zunächst in einem Glasaufsatz nach oben und dann durch ein Glasrohr, in dem das Thermometer aufgehängt ist, nach unten<sup>1)</sup>, passiert einen

<sup>1)</sup> Durch Kondensation eines Teiles des Dampfes an den Wänden des Aufsatzes und die dabei auftretende Kondensationswärme werden die Wärmeverluste der Wände nach außen geleitet und die Innenwand stets auf der Siedetemperatur gehalten.

Kühler, in dem er sich kondensiert, tropft als Flüssigkeit in eine Vorlage, die ihrerseits mit einem großen Luftreservoir konstanten und gemessenen Druckes  $p$ , der beliebig groß gewählt werden kann, in Verbindung steht. Da in dem Dampfraum über der Flüssigkeit stets kleine Flüssigkeitstropfchen vorhanden sind, so setzt sich der Dampf vom Druck  $p$  mit der Flüssigkeit stets ins Gleichgewicht, indem sowohl die Flüssigkeitstropfchen als der Dampf die zu  $p$  nach der Dampfdruckkurve gehörige Temperatur annehmen (vgl S 635). Diese zu dem Druck  $p$  gehörige Gleichgewichtstemperatur zwischen Flüssigkeit und Dampf ist der zu dem Druck  $p$  gehörige Siedepunkt. Man sieht auch ohne weiteres, daß zu einer richtigen Bestimmung des Siedepunktes die Flüssigkeit genügend lebhaft sieden muß, bzw die Dampfbildung so lebhaft sein muß, daß der Dampfstrom mindestens bis zum Thermometer die ursprünglich vorhandene Luft völlig verdrängt hat. Wäre das nämlich nicht der Fall, so wäre der Druck des Dampfes in der Umgebung des Thermometers kleiner als der am Manometer  $M$  gemessene Druck  $p$  und es würde sich am Thermometer die zu dem kleineren Dampfpartialdruck gehörige Gleichgewichtstemperatur einstellen, für welche einzig und allein, wie eingangs betont, nur der Dampfpartialdruck maßgeblich ist. In den anderen Teilen des Apparates, vom Kühler ab, können dann Dampf und Luft gemischt auftreten, wobei die Summe ihrer Drucke stets gleich dem am Manometer  $M$  abgelesenen ist.

Wir sehen, daß bei der dynamischen Methode zum Unterschied von der statischen die Menge der Flüssigkeit im Kolben  $K$  stets kleiner wird und durch den Dampfraum stets neue Dampfmenngen wandern. Aus dem Gesagten geht aber hervor, daß die statische und dynamische Methode für die Aufnahme von Dampfspannungskurven das gleiche Resultat ergeben müssen.

Die Bestimmung des Siedepunktes von Flüssigkeiten als der Gleichgewichtstemperatur von Flüssigkeit und Dampf bei einem bestimmten Druck  $p$  erhellt auch insbesondere aus einem Apparat von W Ramsay und S Young<sup>1)</sup>, der in Fig 224 dargestellt ist und sich besonders für Drucke unter 500 mm Hg eignet.

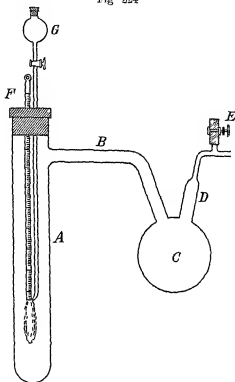
Eine unten geschlossene Glasrohre  $A$  ist durch eine zweite Röhre  $B$  mit einem Kugelleservoir  $C$  verbunden, von dem das Rohr  $D$  nach einer Wasserstrahlpumpe führt, während durch  $E$  Luft eingelassen werden kann. Die Rohre  $A$  ist durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, der ein Thermometer  $F$  und einen Tropftrichter  $G$  mit der zu untersuchenden Flüssigkeit trägt. Die Kugel des

<sup>1)</sup> W Ramsay u S Young, ZS f phys Chem 1, 237 (1887)



Thermometers ist von Baumwolle umgeben, an welche die seitlich umgebogene ausgezogene Spitze des Trichters *G* unmittelbar heranreicht. Man stellt einen bestimmten Druck in *C* ein, das durch Wasser oder eine Kaltemischung gekühlt wird. Sodann erwärmt man *A* durch Eintauchen in ein heißes Wasser- oder Ölbad und läßt etwas Flüssigkeit von *G* aus auf die Baumwolle fließen. Die Flüssigkeit verdampft sehr

Fig. 224



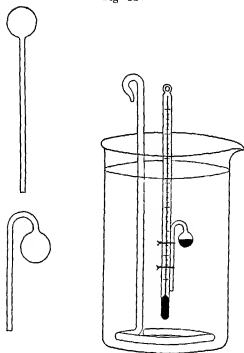
schnell und spült die Luft in der Umgebung der Baumwolle fort, so daß in ihrer Umgebung reiner Dampf von dem im übrigen Apparat angezeigten Druck vorhanden ist. Bei langsamem Zutaufeln der Flüssigkeit auf die Baumwolle stellt sich langs der ganzen großen freien Flüssigkeitsoberfläche die Gleichgewichtstemperatur her, welche durch den herrschenden Druck gefordert wird. Das Thermometer zeigt dann konstant den Siedepunkt an. Da bei dieser Versuchsanordnung die Flüssigkeit nur langs der freien Oberfläche verdampft, aber nicht im Innern siedet, treten keine Ueberhitzungen auf<sup>1)</sup>. Durch Hineinlassen

<sup>1)</sup> Die Temperatur des Wasserbades um *A* soll zwecks flotter Verdampfung ca. 20° höher als die Siedetemperatur sein.

von Luft durch  $E$  kann man den Druck ändern und einen neuen Siedepunkt bestimmen. Anknüpfend an den geschilderten Apparat definiert S. Young<sup>1)</sup> den Siedepunkt als die höchste Temperatur, die eine Flüssigkeit bei einem gegebenen Druck ihres eigenen Dampfes erreichen kann, wenn sie nur an ihrer freien Oberfläche verdampft und wenn die Heizwärme die Flüssigkeitsoberfläche von außen (und nicht aus dem Innern der Flüssigkeit) erreicht.

Eine sehr einfache Methode, um Siedepunkte bei gewöhnlichen und von der Atmosphäre verschiedenen Drücken zu bestimmen, ist von

Fig. 225



A. Smith und A. W. C. Menzies<sup>2)</sup> erfunden worden. Zur Bestimmung bei Atmosphärendruck dient der Apparat Fig. 225.

Eine kleine Glaskugel mit umgebogener Glaskapillare ist an einem Thermometer festgebunden und in eine Badflüssigkeit, wie Wasser oder geschmolzenes Paraffin u. dgl., getaucht. In die Kugel kommt etwas von der Flüssigkeit, deren Siedepunkt bestimmt werden soll, hinein, während der übrige Kugelraum und die Kapillare mit Luft erfüllt ist.

<sup>1)</sup> S. Young, *Stoichiometry*, S. 140.

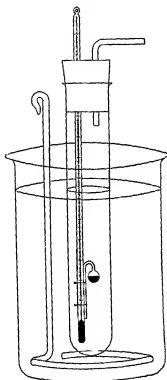
<sup>2)</sup> A. Smith u. A. W. C. Menzies, *ZS. f. phys. Chem.* 75, 494, 500 (1911).

Erhitzt man die Badflüssigkeit, so gerät die Flüssigkeit in der Kugel ins Sieden, die Luft wird ausgetrieben und es steigen Dampfblasen aus der Mündung der Kapillare durch die Badflüssigkeit auf, falls die Dämpfe sich nicht in der Badflüssigkeit lösen. Bei sinkender Temperatur hört bei Erreichung des Siedepunktes das Aufsteigen der Dampfblasen plötzlich auf. Als der zum Siedepunkt gehörige Druck ist hierbei der atmosphärische vermehrt um den Badflüssigkeitsdruck bis zur Kapillarmündung anzusehen. Lösen sich die Flüssigkeitsdämpfe in der Badflüssigkeit, so kann man das Aufhören von Dampfblasen nicht mehr beobachten. Man läßt dann mit sinkender Temperatur des Bades die Badflüssigkeit bis zu einer 5 bis 10 mm von der Mündung gelegenen Marke aufsteigen und liest die Temperatur ab. Der zu ihr gehörige Dampfdruck ist gleich dem Atmosphärendruck vermehrt um den Badflüssigkeitsdruck von ihrem Spiegel bis zur Marke in der Kapillare. Auf diesen Druck muß die abgelesene Siedetemperatur bezogen werden. Bei Anwendung von Drucken, die vom atmosphärischen verschieden sind, bedient man sich des Apparates Fig 226.

Es ist ohne weiteres verständlich, wenn man beachtet, daß man den Apparat mit einer Wasserstahl- oder Druckpumpe kombinieren kann. Die sehr einfache Methode von Smith und Menzies gestattet eine Bestimmung von Siedepunkten bis auf ca.  $\frac{1}{100}^{\circ}$  genau.

Während die bisher geschilderten Apparate zur Bestimmung von Siedepunkten sich auf kleinere Drücke bezogen, sind Apparaturen für hohe Drücke z. B. von P. L. Dulong und F. Arago<sup>1)</sup> konstruiert worden, die Wasser bis zu 24 Atm, d. h. bis zu einem Siedepunkt von  $224^{\circ}$  untersuchten. Nach ihnen untersuchte mit dem in Fig 227 (S 652) abgebildeten Apparat H. V. Regnault<sup>2)</sup> die Siedepunkte von Wasser und anderen Flüssigkeiten bei hohen Drucken.

Fig 226



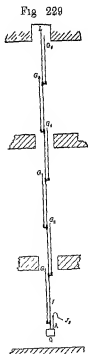
<sup>1)</sup> P. L. Dulong u. F. Arago, Ann. chim. phys. (2), 43, 78 (1830)

<sup>2)</sup> H. V. Regnault, Mem. Acad. Scienc. 21 (1847) u. 26 (1862)



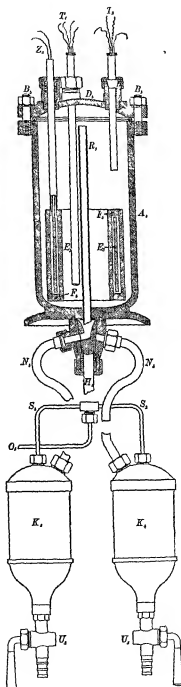
um einen Tonzylinder gewickelt ist und sich isoliert in einem Rotgußgefaß  $F_1$  befindet. Die Zuleitung des Heizstromes besorgen die in dem Nickelrohr  $Z_1$  befindlichen Drähte  $T_1$ , ist ein Platinwiderstandsthermometer, das in die Flüssigkeit taucht und zur Beobachtung beim Anheizen dient,  $T_2$  ein ebensolches zur Beobachtung der Temperatur des Dampfes. Der letztere wird durch das Rohr  $R_1$  und einen Dreiweghahn sowie das Rohr  $N_1$  in einen der beiden Kondensationstopfe  $K_1$ , aus denen das Kondensat durch  $U_1$  herausgelassen werden kann, geleitet. Von  $K_1$  führen die Rohre  $S_1$  und  $O_1$  zur künstlichen Atmosphäre, die mit dem hohen Quecksilbermanometer von Fig. 229 durch  $J_1$  und  $K$  in Verbindung steht.

Von dem Quecksilberreservoir  $Q$  geht ein 12 m langes Stahlrohr  $LL'$  (6 mm Weite, 1 mm Wandstärke) hoch, das von je 2 zu 2 m mit Hähnen versehene Ausstichrohren aufweist, in denen 2 m lange, oben offene Glasrohre  $G_1, G_2, G_3, G_4, G_5, G_6$  sitzen. Man öffnet diejenige Anschlußrohre  $G_1$ , die dem jeweiligen Stand des Quecksilbers entspricht und liest in dem durchsichtigen Glasrohr den Quecksilberstand ab.



Von Siedeapparaten, die zur Bestimmung von Dampfspannungen bei hohen Temperaturen

Fig. 226



dienen, erwähnen wir den häufig zur Eichung von Thermolementen benutzten Schwefelsiedeapparat, dessen Konstruktion nach C W Waidner und G K Buiggess<sup>1)</sup> Fig 230 zeigt

Ein Porzellantiegel dient einem unten geschlossenen Porzellanrohr, das außen mit durch Glimmer isoliertem elektrischen Heizband umwickelt ist, zur Stütze. Sowohl Tiegel als Schwefelsiedrohr sind allseits von wärmeisolierender Magnesia umhüllt, die in einen Blech- oder Asbestkasten gepackt ist. Der untere Teil des Porzellanrohres ist von flüssigem Schwefel erfüllt, der obere Teil von Schwefeldampf, der eine schwache Kondensationslinie zeigt. In den Schwefeldampf ragt ein unten geschlossenes Porzellanrohr mit Thermolement oder Widerstandsthermometer, das feiner noch durch eine Hülle aus geschwarztem<sup>2)</sup> Aluminiumblech vor Strahlungsaustausch mit der Umgebung und vor dem Herabfließen von kalten kondensierten Schwefeltropfen geschützt wird.

Weitere Siedeapparate für Temperaturen bis zu 500° C und bis zu 1200° C sind von C Barius<sup>3)</sup> zur Bestimmung von Siedepunkten der Metalle verwendet worden. Wir gehen jedoch nur mehr auf die Apparaturen von H C Greenwood<sup>4)</sup> ein, der Siedepunkte von Metallen bis zu Temperaturen von über 2000° C, wenn auch nur annähernd, bestimmte. Greenwood verwendete zu Siedepunktbestimmungen von Metallen, die sich mit Kohlenstoff nicht verbinden, bei Atmosphärendruck den Apparat von Fig 231 (S 656).

Ein Kohlerohr von 25 cm Länge und von 2 bis 3 cm Weite ist an seinen Enden galvanisch verkupfert und in wassergekühlte Ansatzstücke eingelötet. Das Kohlerohr ist von gestampfter Holzkohle umgeben und von einem Aufbau aus feuerfesten Steinen umschlossen. In dem Kohlerohr ist ein oben offener röhrenförmiger Tiegel von 1 mm Wandstärke aufgehängt, der eine Metallschicht von etwa 3 cm Höhe enthält. Die Temperatur wird mit einem optischen Pyrometer (Wannei-Pyrometer, s. das 2. Buch) gemessen, das durch ein seitliches Ansatzrohr auf die Tiegelwandung in der Höhe der Metallfüllung gerichtet

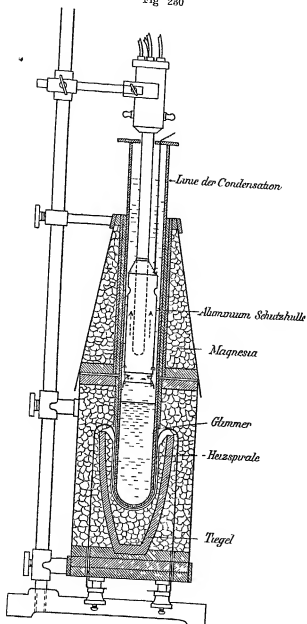
<sup>1)</sup> C W Waidner u. G K Buiggess, Bull. Bur. Stand. 6, 149—230 (1910).

<sup>2)</sup> W. Meißner, Ann. d. Phys. (4), 39, 1230 (1912), vgl. auch über Schwefelsiedepunkte weiter H L Cullendai u. M H Griffiths, Phil. Trans. A 182, 119—157 (1902), J. Chappuis u. J A Haikes, Trav. et Mem. Bur. Intern. Poids et Mes. 12, 1—38 (1902), J A Haikes, Nation. Phys. Lab. 1, 106—148 (1905), R. Rothe, Zs. f. Instik. 23, 363 (1903), N. Eumorfopoulos, Proc. Roy. Soc. (A), 81, 359—362 (1908), L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. (4), 26, 883—888 (1908), A. L. Day u. R. B. Sosman, Sill. J. (4), 33, 517—533 (1912), Ann. d. Phys. (4), 28, 849—869 (1912).

<sup>3)</sup> C. Barius, Plaf. Mag. (3), 29, 141 (1890).

<sup>4)</sup> H C Greenwood, Proc. Roy. Soc. (A) 82, 396 (1909), 83, 483 (1910), Zs. f. Elektrochem. 18, 319 (1912).

Fig 230

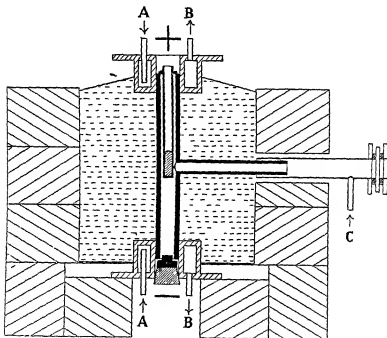


0 cm 10

wird. Das Ansatzrohr ist durch ein Glasfenster verschlossen und durch einen bei *C* eintretenden Wasserstoffstrom von Dämpfen freigehalten. Geheizt wird das Kohlenrohr, indem Ströme von 500 bis 1000 Ampere bei 8 bis 10 Volt Spannung hindurchgeschickt werden. Das Eintreten des Siedens wurde dadurch festgestellt, daß das eben beginnende Auswerfen von Metallkügelchen von der siedenden Flüssigkeit durch direktes Anvisieren der Metalloberfläche von oben beobachtet wurde. Diese Methode ist naturgemäß nicht genau<sup>1)</sup>, die Resultate also nur approximative, aber in Anbetracht der großen experimentellen Schwierigkeiten dennoch weitvolle. Bei Siedepunktsbestimmungen der Metalle unter vermindertem Druck verwendete Greenwood die Apparatur von Fig. 232.

Der Apparat von Fig. 231 ist einfach mit einer wassergekühlten, evakuierbaren, metallischen Umhüllung umgeben. Die Stromzuführungen

Fig. 231

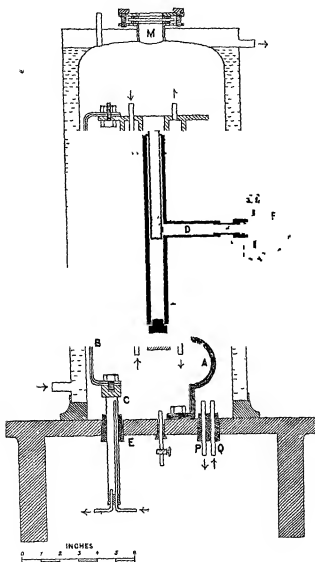


sind jetzt das wassergekühlte Rohr *C* und der Kupferstreifen *B*. Die Wasserzu- und -ableitung zu den kupfernen Ansatzrohren des Kohlenrohres geht durch *P* und *Q*. Die Temperaturablesungen geschehen wieder durch das Fenster des Messingrohres bei *F*, die Beobachtung

<sup>1)</sup> Es können Fehler von vielleicht 50–100° vorkommen



Fig 282



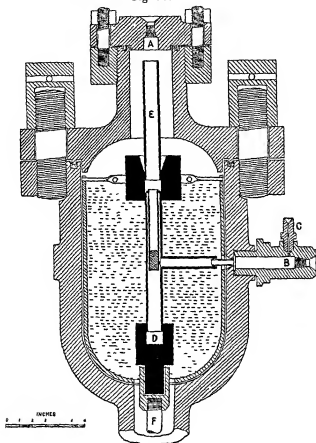
der Metalloberfläche durch ein Fenster bei *M*. Bei *F* wurde wieder etwas Wasserstoff oder Stickstoff vorbeigeführt, so daß das durch eine Pumpe erzielte Vakuum höchstens 10 cm Hg betrug<sup>1)</sup>. Bei Beobachtung von

<sup>1)</sup> Einen ebenfalls für dazartige Beobachtungen geeigneten Vakuumofen siehe bei O. Ruff, *Bei d. chem. Ges.* 43, 1564 (1910), auch O. Goecke, *Dr. Ing. Diss.* Danzig 1911. Weiteres über elektrische Öfen siehe an späteren Stellen dieses Werkes.

Siedepunkten der Metalle bei 5 bis 50 Atm Druck wurde ein Druckofen von Hutton und Petavel<sup>1)</sup> (Fig. 233) verwendet

Der Kohleofen ist nunmehr von einem Stahlzylinder mit aufgeschraubtem Deckel (Bleidichtung) umgeben. Die Stromzuleitung ge-

Fig 233



schiebt jetzt emersits durch einen Graphitblock bei *D*, dessen verkupfertes Ende in ein Ansatzstück der wassergekühlten Elektrode *F* eingelötet ist, anderseits durch einen Graphitblock, der vermittle Stahlstreifen und eines Schutzfutteis aus Gußeisen mit dem Stahlzylinder in Verbindung steht. Die Metalloberfläche wird durch das starke konische Glasfenster *A* und durch den Kohlekamin *E*, der zur Vermeidung von leicht in der Druckatmosphäre entstehenden Konvektionsströmen dient, anvisiert. Die Temperatur wird durch das Fenster *B* abgelesen, durch *C* wird Wasserstoff geleitet.

<sup>1)</sup> Hutton u. Petavel, *J. Soc. Chem. Industry* 23, 87 (1904)

Bei tiefen Temperaturen ist die dynamische Methode, z B in den Arbeiten K Olszewskis<sup>1)</sup>, T Estreicher's<sup>2)</sup>, E C C Baly's<sup>3)</sup> u v a verwendet worden

### 3 Die isothermische Methode.

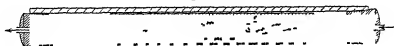
Eine dritte Methode zur Bestimmung von Dampfspannungen ist die isothermische Methode (Th Andrews), nach der ein ungesättigter Dampf der Flüssigkeit isotherm unter stetiger Ablesung seiner  $p$ - und  $v$ -Werte komprimiert wird, bis Sättigung eintritt. Vom Sättigungspunkt ab tritt bei weiterer Volumverminderung keine Druckerhöhung bis zum volligen Kondensations ein, so daß der Dampfdruck leicht erkannt werden kann. Es werden also Isothermen nach Fig 112 aufgenommen. Einen dazu geeigneten Apparat von W Ramsay und S Young, der im Prinzip auf Andrews zurückgeht, haben wir auf S 473 (Fig 124) beschrieben<sup>4)</sup>.

### 4. Die Mitführungsmethode.

Eine Methode, die insbesondere bei sehr kleinen Dampfdrücken gute Dienste leistet, ist die Mitführungsmethode, die z B von L Pfaundler<sup>5)</sup> zur Bestimmung der Quecksilberdampfspannungen bei relativ tiefen Temperaturen verwendet wurde. Wir erläutern diese Methode an einer Arbeit H v Wartenbergs<sup>6)</sup>, der Metaldampfdrücke bei hohen Temperaturen untersuchte.

In einem Rohr aus Maingauitmasse (Fig 234), das sich in einem elektrisch geheizten Porzellanrohr befindet, liegt ein Schiffchen aus Ma-

Fig 234



ingauitmasse mit dem geschmolzenen Metall. Der Gasraum um das Metall ist nach der Zustromungssorte eines über das Metall geleiteten indifferenten Gasstromes durch einen eingeschliffenen Stopfen, auf der Abstromungsseite durch ein Rohr mit 1 mm weitem Kapillare gut definiert. Der Stopfen auf der Zustromungsseite trägt eine Oese aus Nickeldraht zum bequemen Herausziehen und läßt nur geringen Spielraum gegen das

<sup>1)</sup> K Olszewski, z B Ann d Phys (3), **31**, 74 (1887)

<sup>2)</sup> T Estreicher, Phil Mag (5), **40**, 459 (1893)

<sup>3)</sup> E C C Baly, Phil Mag (5), **49**, 377 (1900)

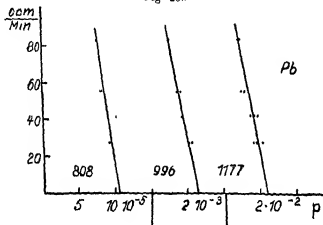
<sup>4)</sup> Siehe auch die genaue Beschreibung bei M W Traube, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S 250, Braunschweig, F. Vieweg u Sohn 1905

<sup>5)</sup> L. Pfaundler, Ann d Phys (3), **63**, 36 (1897)

<sup>6)</sup> H v Wartenberg, ZS f Elektrochem **19**, 482 (1913)

Maquardtrohr, so daß sich das Gas durch ihn hindurchdrängen muß, während die Kapillare zur anderen Seite ein rasches Hinausbefördern des Gases aus der mittleren Heizzone besorgt. Das Prinzip der Methode ist nun das folgende: Streicht das indifferenten Gas über das Metall, so verdampft dieses und das indifferenten Gas sättigt sich mit demselben bis zum Dampfdruck auf. Beim Verlassen der Heizzone kondensiert sich der Metaldampf wieder und das indifferenten Gas wird zur Volummessung abgeleitet. Mißt man die Menge des während eines

Fig. 285



Versuches hindurchgestromten Gases und den zugehörigen Gewichtsverlust des Schiffchens mit dem geschmolzenen Metall, findet die Temperatur des Porzellamohres durch ein  $\alpha$  B außen angelegtes Thermoelement, so kann man bei bekannter Molekularconstitution des Metaldampfes (meistens einatomig) leicht die Dampfspannung ermitteln. Da beim Streichen des indifferenten Gases über das Metall eine gleichmäßige, unter 1 Atm Druck stehende Mischung des gesättigten Metaldampfes mit dem indifferenten Gas erzielt wird, so gilt nach dem Dalton'schen Gesetz für den Metaldampfdruck  $\alpha$  einfach die Proportion

$$\alpha \cdot 1 = \text{Mole } Me : \text{Mole } Me + \text{Mole } H_2,$$

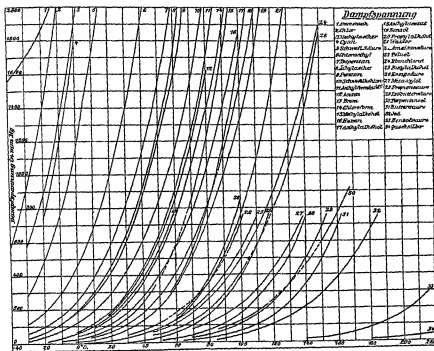
wo Mole  $Me$  die Zahl der während eines Versuches verdampften Metallmole, die aus dem Gewichtsverlust und dem bekannten Molekulargewicht des Metaldampfes leicht zu ermitteln sind, und Mole  $H_2$  die während eines Versuches übergestromten Mole  $H_2$  bedeuten<sup>1)</sup>. Bei

<sup>1)</sup> Jedes Mol ist unabhängig von seiner chemischen Natur im idealen Gaszustand unter gleichen Versuchsumständen den gleichen Druck aus.

dieser Messung ist natürlich Voraussetzung, daß sich das vorüberstromende indifferente Gas auch tatsächlich mit dem Metaldampf sättigt

Man verfährt daher so, daß man bei derselben Versuchstemperatur mit verschiedener Geschwindigkeit des Gasstromes operiert und die sich hierbei ergebenden Dampfspannungsweite in ein Koordinatensystem ein-

Fig 236



trägt, bei dem z. B. die Stromungsgeschwindigkeiten (Kubikzentimeter Gas pro Minute) Ordinaten und die errechneten Werte der Dampfspannung in Atmosphären Abszissen sind. Man extrapoliert die Kurve auf die Stromungsgeschwindigkeit Null und erhält so die richtige Dampfspannung.

In Fig 235 sind einige derartige Kurven für Blei (808°, 996°, 1177°) reproduziert<sup>1)</sup>. Eine andere Methode, um die Dampfdrucke insbesondere der Alkalimetalle zu messen, ist bei A. Kionei<sup>2)</sup> zu sehen.

<sup>1)</sup> Die Abszissenachse ist in drei Teile verschiedener Größenordnung geteilt.

<sup>2)</sup> A. Kionei, Ann. d. Phys. (4), **40**, 498 (1918).

Versuchsergebnisse <sup>1)</sup>

Einen Überblick über den allgemeinen Verlauf der Dampfspannungskurven einiger Stoffe im Gebiet mittlerer Temperaturen gibt Fig. 236 (S. 661), die dem ausgezeichneten Werk F. Auerbachs, Physik in graphischen Darstellungen, entnommen ist. Man sieht, daß der Verlauf aller Kurven ein sehr ähnlicher ist. Der Anfang der Dampfspannungskurve ist im allgemeinen der untere Existenzpunkt der Flüssigkeit, der Schmelzpunkt, jedoch lassen sich die meisten Flüssigkeiten mehr oder minder beträchtlich unter ihren Gefrierpunkt unterkühlen, wobei, wie wir später sehen werden, der Verlauf der Dampfdruckkurve oberhalb des Gefrierpunktes kontinuierlich nach unten fortgesetzt wird. Der obere Endpunkt der Dampfdruckkurve ist natürlich der kritische Punkt als die höchste Temperatur, bei der die Flüssigkeit existieren kann. Der Dampfdruck bei der kritischen Temperatur ist natürlich gleichbedeutend mit dem kritischen Druck.

Im Gebiet der mittleren Temperaturen interessieren für die mannigfaltigsten Zwecke insbesondere die Dampfdruckkurven von Wasser und von Quecksilber. Wasserdampfdrucke sind hauptsächlich gemessen worden von H. G. Magnus <sup>2)</sup> ( $-7^{\circ}$  bis  $+105^{\circ}$ ), von H. V. Regnault <sup>3)</sup> ( $-32^{\circ}$  bis  $+230^{\circ}$ ), A. Wüllner und O. Grotthaus <sup>4)</sup> ( $80^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$ ), A. Battelli <sup>5)</sup> ( $-6^{\circ}$  bis  $+230^{\circ}$ ), L. P. Caillietet und E. Collardeau <sup>6)</sup> ( $225^{\circ}$  bis krit. Punkt), W. Ramsay und S. Young <sup>7)</sup> ( $120^{\circ}$  bis  $270^{\circ}$  C), M. Thiesen und K. Scheel <sup>8)</sup> ( $0^{\circ}$ ), Ch. T. Knipp <sup>9)</sup> ( $180^{\circ}$  bis krit. Punkt), O. Knoblauch, R. Linde und H. Klebe <sup>10)</sup> ( $100^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$ ), K. Scheel und W. Heuse <sup>11)</sup> ( $-15^{\circ}$  bis  $+50^{\circ}$ ),

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Zusammenstellung der experimentellen Resultate der Dampfspannungsmessungen ist von L. Graetz in Winkelmanns Handbuch d. Physik, 2. Aufl. Bd. III, S. 962–1086 gegeben. Siehe ferner Landolt-Börnstein, Roth, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl., S. 358–394 und O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd. III, S. 721 f.

<sup>2)</sup> H. G. Magnus, Ann. d. Phys. (2), **61**, 225–247 (1844).

<sup>3)</sup> H. V. Regnault, Mémoires Acad. Scienc. **21**, 405–493 (1847).

<sup>4)</sup> A. Wüllner und O. Grotthaus, Ann. d. Phys. (3), **11**, 545–604 (1880).

<sup>5)</sup> A. Battelli, Mem. di Torino (2), **41**, 55–76 (1891), **43**, 63–98 (1893), Ann. chim. phys. (6), **26**, 410–425 (1892), (7), **3**, 408–481 (1894).

<sup>6)</sup> L. P. Caillietet und E. Collardeau, Ann. chim. phys. (6), **25**, 519–534 (1892), J. de phys. (2), **10**, 333–340 (1891).

<sup>7)</sup> W. Ramsay und S. Young, Phil. Trans. A **183**, 107–180 (1892).

<sup>8)</sup> M. Thiesen und K. Scheel, Abh. Phys.-Techn. Reichsanst. **3**, 71–94 (1900).

<sup>9)</sup> Ch. T. Knipp, Phys. Rev. **11**, 141–145 (1900).

<sup>10)</sup> O. Knoblauch, R. Linde und H. Klebe, Mitteil. über Forschungen auf dem Gebiet d. Ing. Wesens, Heft **21**, 39 (1905).

<sup>11)</sup> K. Scheel und W. Heuse, Ann. d. Phys. (4), **20**, 728 (1909), **31**, 715 (1910).

L Holborn und F Henning<sup>1)</sup> (+50° bis 200°) und von L Holborn und A Baumann<sup>2)</sup> (200° bis krit Punkt) Einige Dampfdrucke des Wassers bei verschiedenen Temperaturen sind in der folgenden Tab 77 verzeichnet

Tabelle 77

Temp	Druck in Millimetern Quecksilber	Beobachter
-15°	1,429	K Scheel u W Heuse
0	4,579	" "
10	9,210	" "
20	17,599	" "
30	31,884	" "
40	55,84	" "
50	92,54	" "
60	149,46	W Neunst, Verh d D Phys Ges 12, 565-571 (1910)
70	238,79	" "
80	355,47	H V Regnault
90	520,00	"
100	760,00	"
150	3568,7	L Holborn u F Henning
200	11 047	" "
250	29 771	L Holborn u A Baumann
300	64 290	" "
350	123 660	" "
374	164 940	" "

Die Dampfdrucke des Quecksilbers sind hauptsächlich von H V Regnault<sup>3)</sup> (0° bis 320°), H Hertz<sup>4)</sup> (0° bis 220°), W Ramsay und S Young<sup>5)</sup> (40° bis 520°), S Young<sup>6)</sup> (180° bis 360°), L Caillietet, E Colardeau und A Rivière<sup>7)</sup> (400° bis 880°) und von Gebhardt<sup>8)</sup> (130° bis 310°) bestimmt worden Einige Dampfdruckwerte sind aus Tab 78 zu sehen<sup>9)</sup>

<sup>1)</sup> L Holborn u F Henning, Ann d Phys (4), 26, 883 (1908)

<sup>2)</sup> L Holborn u A Baumann, Ann d Phys (4), 31 945 (1910) Vgl auch die Zusammenstellung von F Henning, Ann d Phys (4), 22, 609 (1907)

<sup>3)</sup> H V Regnault, Mém Acad Scienc 26, 339 (1862)

<sup>4)</sup> H Hertz, Ann d Phys (3), 17, 193 (1882)

<sup>5)</sup> W Ramsay u S Young, J Chem Soc 49, 37 (1886)<sup>6)</sup>

<sup>7)</sup> S Young, J Chem Soc 59, 629 (1891)

<sup>8)</sup> L Caillietet, E Colardeau u A Rivière, C R 180, 1585 (1900)

<sup>9)</sup> Gebhardt, Verh d D Phys Ges 7, 184 (1905)

<sup>10)</sup> Die kritische Temperatur des Quecksilbers dürfte bei 1270° C liegen (Königsberger)

Tabelle 78

Temp	Druck in mm Quecksilber	Beobachter
0°	0,00019	H. Heitz
100	0,285	"
200	17,7	Gebhardt
300	249	"
400	1566,1	A. Smith u. W. C. Menzies, J. Am. Chem. Soc. 32, 1445 (1910)
500	5485,0	W. Ramsay u. Young
880	162,0 Atm	Cailletet, Colardeau u. Rivière

Bei tiefen Temperaturen sind die Dampfdruckkurven zahlreicher verflüssigter Gase aufgenommen worden. Einige davon sind in Fig. 116 veranschaulicht.

Als wichtigste hierhergehörige Messungen seien genannt: betrefend Wasserstoff [M. W. Travers und Jaquierod<sup>1)</sup>, H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom<sup>2)</sup>, F. Bulle<sup>3)</sup>], Sauerstoff [T. Estreicher und K. Olszewski<sup>4)</sup>, M. W. Travers, Senter und Jaquierod<sup>5)</sup>, E. C. C. Baly<sup>6)</sup>, K. v. Wroblewski<sup>7)</sup>, F. E. E. Germann<sup>8)</sup>], Stickstoff [Fischer und Alt<sup>9)</sup>, Baly<sup>6)</sup>], Helium [H. Kamerlingh Onnes<sup>10)</sup>, Argon [W. Ramsay und M. W. Travers<sup>11)</sup>, C. A. Crommelin<sup>12)</sup>], Krypton [W. Ramsay und M. W. Travers<sup>13)</sup>], Xenon [Ramsay und Travers<sup>13)</sup>], Chlor [R. Knetsch<sup>14)</sup>, Johnson und Mc Intosh<sup>15)</sup>], Brom [W. Ramsay und S. Young<sup>16)</sup>], HCl, HBr, HJ, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub> [sämtlich von Steele und Mc Intosh<sup>17)</sup>], NH<sub>3</sub> [Re-

<sup>1)</sup> M. W. Travers u. Jaquierod, Proc. Roy. Soc. 70, 400 (1902), ZS f. phys. Chem. 45, 416 (1903).

<sup>2)</sup> H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Comm. Lab. of Phys. Leiden Nr. 137 (1913).

<sup>3)</sup> F. Bulle, Physik. ZS. 14, 860 (1913).

<sup>4)</sup> T. Estreicher u. K. Olszewski, Phil. Mag. (5), 40, 454 (1895).

<sup>5)</sup> M. W. Travers, Senter u. Jaquierod, Proc. Roy. Soc. 70, 483 (1902), ZS f. phys. Chem. 45, 416 (1903).

<sup>6)</sup> E. C. C. Baly, Phil. Mag. (5), 49, 117 (1900).

<sup>7)</sup> K. v. Wroblewski, C. R. 98, 982 (1884).

<sup>8)</sup> F. E. E. Germann, Physik. ZS. 14, 857 (1913).

<sup>9)</sup> Fischer u. Alt, Ann. d. Phys. (4), 9, 1149 (1902).

<sup>10)</sup> H. Kamerlingh Onnes, Comm. Lab. of Phys. Leiden 124 (1911).

<sup>11)</sup> W. Ramsay u. M. W. Travers, ZS f. phys. Chem. 38, 670 (1901).

<sup>12)</sup> C. A. Crommelin, Comm. Lab. of Phys. Leiden, 115 (1910), 138 (1913).

<sup>13)</sup> W. Ramsay u. M. W. Travers, ZS f. phys. Chem. 38, 670 (1901).

<sup>14)</sup> R. Knetsch, Lieb. Ann. 259, 124 (1890).

<sup>15)</sup> Johnson u. Mc Intosh, J. Amer. Chem. Soc. 31, 1138 (1909).

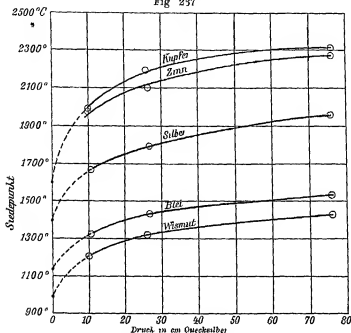
<sup>16)</sup> W. Ramsay u. S. Young, J. Chem. Soc. 49, 453 (1886).

<sup>17)</sup> Steele u. Mc Intosh, ZS f. phys. Chem. 55, 136 (1906).



gnault<sup>1)</sup>, O Biill<sup>2)</sup>, Davies<sup>3)</sup>], CO<sub>2</sub> [Zeleny und Smith<sup>4)</sup>, Kuenen und Robson<sup>5)</sup>, H Kamerlingh Onnes und C A Crommelin<sup>6)</sup>, S Weber<sup>7)</sup>], CO [K Olszewski<sup>8)</sup>, Baly und Don-

Fig 237



nan<sup>9)</sup>], NO<sub>2</sub> [Regnault<sup>1)</sup>, Caillaet<sup>10)</sup>], NO [K Olszewski<sup>11)</sup>] und endlich SO<sub>2</sub> [Regnault<sup>1)</sup>]

Bei hohen Temperaturen seien die Arbeiten von A Gebhardt<sup>12)</sup> (Natrium 380° bis 570°), A Krone<sup>13)</sup> (Caesium 250° bis 355°, Kalium 250° bis 400°), C Baus<sup>14)</sup> (Hg, S, Cd, Zn, Bi), H C Greenwood<sup>15)</sup>

<sup>1)</sup> H V Regnault Mém Acad Scienc 26, 535 (1862)

<sup>2)</sup> O Biill, Ann d Phys (4), 21, 170 (1906)

<sup>3)</sup> Davies, Proc Roy Soc A 78, 422 (1907)

<sup>4)</sup> Zeleny u Smith, Phys ZS 7, 670 (1906)

<sup>5)</sup> Kuenen u Robson, Phil Mag (6), 3, 149 (1902)

<sup>6)</sup> H Kamerlingh Onnes u C A Crommelin, Comm Lab of Phys Leiden, Nr 187 (1913)

<sup>7)</sup> S Weber, Comm Lab of Phys Leiden, Nr 187 (1913)

<sup>8)</sup> K Olszewski, C R 99, 706 (1886)

<sup>9)</sup> Baly u Donnan, J Chem Soc 81, 902 (1902)

<sup>10)</sup> Caillaet, Arch sc phys et nat 66, 16 (1878)

<sup>11)</sup> K Olszewski C R 100, 940 (1885)

<sup>12)</sup> A Gebhardt, Inaug-Diss, Erlangen 1903

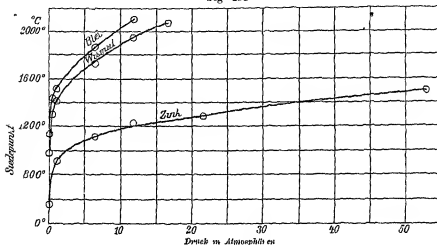
<sup>13)</sup> A Krone, Ann d Phys (4), 40, 488 (1913)

<sup>14)</sup> C Baus, Phil Mag (5), 29, 141 (1890)

<sup>15)</sup> H C Greenwood, ZS f Elektrochem 18 210 (1910)

(Zn, Bi, Pb, Ag, Sn, Cu) und H v Waitenberg<sup>1)</sup> (Pb, Ag, Th) genannt. In Fig 237 und 238 sind einige Siedepunktskurven von Metallen nach Greenwood bei kleinen und großen Drücken wiedergegeben.

Fig 238



In Tab 78a (S 667f) sind endlich die Siedepunkte der wichtigsten Elemente, sowie von einigen anorganischen und organischen Verbindungen unter Zugrundelegung von Landolt-Bornstein-Roth zu finden.

### Kondensations- bzw Verdampfungswärme der Flüssigkeiten.

Wie uns bereits bekannt ist, wird bei der isothermen Verdampfung eines Mols einer Flüssigkeit unter dem konstanten Druck ihres gesättigten Dampfes (also nicht bei konstantem Volumen) eine bestimmte Warmemenge (die molekulare Verdampfungswärme) gebunden, die bei isothermer Kondensation des Dampfmoles unter dem konstanten Dampfdruck quantitativ wieder nach außen gegeben wird (molekulare Kondensationswärme). Man hat bei der experimentellen Bestimmung der hier in Frage kommenden Warmetonung zwei prinzipiell verschiedene Methoden zu unterscheiden, je nachdem, ob man die Messung der Kondensationswärme oder die der Verdampfungswärme zugrunde legt.

### Methoden

#### 1. Messung der Kondensationswärme.

Die Methode, die sich auf der Messung der Kondensationswärme aufbaut, ist die älteste. Die ersten Messungen der Kondensationswärme

<sup>1)</sup> H v Waitenberg, ZS f Elektrochem 19, 482 (1913)

Tabelle 78a  
Siedepunkte

Stoff	Druck mm Hg	Siedepunkt	Elemente	Literatur
Aluminium	—	2200° (optisch)	v Wartenberg, ZS f anorg Chem 56, 820 (1908)	
Antimon	—	1440°	Greenwood, Proc Roy Soc A 82, 896 (1909)	
Argon	760	— 186,1°	Ramsay, Travers, ZS f phys Chem 88, 686 (1901)	
Blei	760	1525 (optisch)	Greenwood, Proc Roy Soc A 89, 483 (1910)	
Bismut	760	1580 ± 50 (Thermoelement)	v Wartenberg, l c	
Brom	756	58,58	Ramsay, Young, J Chem Soc 49, 453 (1886)	
Cadmium	760	770 (Thermoelement)	Le Chatelier, C R 121, 325 (1895)	
Chlor	760	670 (Thermoelement)	Ruff, Johannsen, Ber d chem Ges 48, 8601 (1905)	
Cobalt	—	— 83,7	Johanson, McIntosh, J Chem Soc 31, 1138 (1909)	
Cuprum	—	2200 (optisch)	Greenwood, l c (1909)	
Eisen	—	2450 (optisch)	Moussan, Dewar, C R 186, 641 (1903)	
Fluor	760	— 187	v Wartenberg, l c	
Gold	760	> 2200 (optisch)	Kammerlingh-Onnes, Comm Lab of Phys. Leiden, Nr 119 (1911)	
Helium	760	— 268,80	Druggan, Ramsay, J Chem Soc 77, 1228 (1900)	
Hydrazin	760	184,35	Ruff, Johannsen, l c	
Jod	760	557,5 (Thermoelement)	Ramsay, Chem News 87, 179 (1908)	
Kadmium	760	— 151,7	v Wartenberg, l c	
Krypton	760	> 2200 (optisch)	Greenwood, l c (1909)	
Kupfer	760	2810 (optisch)	Ruff, Johannsen, l c	
Lithium	760	oberhalb 1400	Greenwood, l c	
Mangan	—	1900 (optisch)	Ruff, Johannsen, l c	
Natrium	760	877,5 (Thermoelement)	Ruff, Johannsen, l c	
Nickel	760	287,8	Schroder, Wien Ber 1 130 (1843)	
Nickelarsen	760	357,25	Bezeichnet aus Versuchen von Begnault, Mem Acad Scienc 26, 522 (1802)	
Nickelammon	760	— 62	Gray, Ramsay, ZS f phys Chem 76, 116 (1910)	
Oberflur	760	696 (Thermoelement)	Ruff, Johannsen, l c	
Oberflur	760	— 182,8 (He-Thermometer)	Travers, Senter, Jaquerod, ZS f phys Chem 45, 416 (1903)	
Oberflur	760	— 182,9 (H <sub>2</sub> -Thermometer)		

Tabelle 78 a (Fortsetzung)

Stoff	Druck mm Hg	Siedepunkt	Elemente	Literatur
	760	444,7° (Gas thermometer, konstantes Volumen)	Elemente	Chappuis, Phil Mag [6] 3, 243 (1902)
	760	444,53° (Gas thermometer, konstanter Druck)		Callendar, Phil Mag [5] 47, 191, 519 (1899), 48, 519 (1899)
Schwefel	760	444,7° (Quecksilberthermometer, an die Gas therm Skala, konstantes Volumen, angeschlossen)		Rothe, ZS f Instrk 28, 364 (1903)
	760	445 (Thermoelement, an die Holborn-Day-Skala angeschlossen)		
	760	444,55 (Luftthermometer, konstanter Druck)		(Eumorfopoulos Proc Roy Soc A 81 389 (1908)) (Callendar, Moss, Proc Roy Soc A 83 106 (1909)) Holborn Henning, Ann d Phys [4] 85, 761 (1911)
	760	444 51 (Platin-Widerstands-, $H_2$ -Thermometer)	Elemente	Le Chatelier, l c v Warthenberg, l c Fischer, Abh. Ann d Phys [4] 9, 1149 (1903) Sie Claude Deville, Troost O R 91, 83 (1880) Dewar Phil J [4] 11, 291 (1901)
Selen	—	868		Greenwood, l c (1909)
Silber	—	— 2100 (optisch)		Ramsay, ZS f phys Chem 44, 75 (1908)
Stickstoff	760	— 195,67 ± 0,05		D Berthelot, C R 134, 705 (1902)
Tellur	—	1380		v Warthenberg, l c
Wasserstoff	760	— 252,5 (Mittelwert v Best mit $H_2$ - und He Gas thermometern)		
Wismut	760	1420 (optisch)		
Xenon	760	— 109,1		
Zink	—	918		
Zinn	—	> 2200 (optisch)		
			Anorganische Verbindungen	
Bromwasserstoff	760	— 68,7° ( $H_2$ -Thermometer)	Anorganische Verbindungen	Mc Intosh Steele, Archibald, ZS f phys Chem 55, 129 (1906)
Chlorwasserstoff	760	— 82,9° ( $H_2$ -Thermometer)		Mossan, C R 129 799 (1900)
Fluorwasserstoff	760	— 14,5° ( $H_2$ -Thermometer)		Mc Intosh Steele, Archibald, l c

Methan	760	-164°	Ladenburg, Krügel, Ber d chem Ges 33, 637 (1900)
Aethan	760	-84,1°	Ladenburg, Krügel, Ber d chem Ges 32, 1818 (1899)
Aethylalkohol	760	-105,4°	Thorpe (1890)
Tetraäthylkohlenstoff	760	76,74	Kutsumu, Unruh, ZS f anorg Chem 32, 413 (1902)
Schwefelkohlenstoff	760	46,25	Bunsen, Ann d Phys [2] 46 (1839)
Cyan	760	-20,7	Gay-Lussac, 1815
Cyanwasserstoff	—	26,5	Mac Intosh Steele, Archibald 1 c
Phosphorwasserstoff	760	-86,4	Gibbs, J Amer Chem Soc 27, 871 (1905)
Schwefelwasserstoff	760	-60,2	R. Weber 1876
Schwefeläthoxyd	760	-10,09	Olzowski, Phil Mag (5) 39, 188 (1895)
Schwefeltrioxyd	760	46,2	Brill, Ann d Phys [4] 21, 170 (1906)
Selenwasserstoff	760	-41	Ramsay, Shields, J Chem Soc 63, 683 (1893)
Ammoniak	—	-88,1	Olzowski, C R 100, 940 (1885)
Stickoxydul	760	-89,8	
Stickoxyd	760	-153	

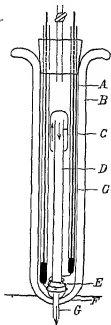
## Organische Verbindungen

Aceton	760	56,1	I, 976 (471)
Aethyläther	760	34,6	I, 293 (109)
Aethylalkohol	760	78,4	I, 221 (72)
Benzol	760	80,2	II, 22 (15)
Brombenzol	760	156,2	II, 57 (30)
Chlorbenzol	760	132,0	II, 48 (25)
Chloroform	760	61,2	I, 144 (33)
Essigsäure	760	116,5	I, 893 (142)
Formaldehyd	760	-21	I, 910 (465)
Iodbenzol	760	188,45	II, 72 (35)
Jodäther	—	-23,7	I, 292 (108)
Methyläther	760	64,7	I, 219 (71)
Methylalkohol	760	38	
Pentan	760	30	
i-Pentan	760	90,1	I, 420 (150)
Propionsäureäthylester	760	97,2	I, 238 (73)
Propylalkohol, normal	760	82,1	I, 239 (73)
Isopropylalkohol	760	76,8	I, 145 (33)
Tetraäthylkohlenstoff	760	110,7	II, 24 (17)
Toluol	760		

Zitat nach Beilstein, Handbuch der organischen Chemie,  
3. Aufl., wobei die freistehenden Zahlen sich auf die  
Hauptbände, die eingeklammerten auf die Nebenbände  
beziehen

von Dampfen gehen auf Joseph Black, J Watt, Graf B Rumford, A Ure<sup>1)</sup>, B Despretz<sup>2)</sup>, Ph W Brix<sup>3)</sup> und insbesondere auf H V Regnault<sup>4)</sup> zurück Spätere Arbeiten nach dieser Methode stammen von Th Andrews<sup>5)</sup> und insbesondere von M Berthelot<sup>6)</sup>, dessen Apparat von R Schiff<sup>7)</sup> und L Kahlenberg<sup>8)</sup> wesentlich verbessert wurde Wir erläutern die Methode an einer Apparatur von Th W Richards und J H Mathews<sup>9)</sup>, die auf den Erfahrungen ihrer Vorgänger basieren Der Apparat zerfällt in den Verdampfer (Fig 239) und das Kalorimeter (Fig 240)

Fig 239



Der Verdampfer besteht aus einem versilberten Vakuumbecher *AB*, in dem die zu untersuchende Flüssigkeit auf elektrischem Wege zum Sieden und Verdampfen unter dem herrschenden Atmosphärendruck gebracht wird Durch den Stopfen am oberen Ende des Vakuumbechers gehen die Zuführungsdrähte für die elektrische Energie und ein Hahn, der vor Beginn des eigentlichen Versuches den Flüssigkeitsdampf ins Freie treten läßt Bei Beginn der Messung wird der Hahn geschlossen und der Dampf in das Kondensationskalorimeter geleitet Da die während einer Messung verdampfte Flüssigkeitsmenge durch Auswiegen der im Kalorimeter kondensierten Flüssigkeit gefunden wird, ist es eine Hauptaufgabe der Apparatur, das mechanische Mitreißen von unverdampften Flüssigkeitstropfen durch den Dampf zu verhindern, damit nicht solche Teilchen, die keine Kondensationswärme im Kalorimeter abgeben, beim Kondensat mitgezählt werden

Zu diesem Zwecke dienen die Flüssigkeitsfallen bei *C* am oberen Ende des Dampfabfuhrrohres und die bei *E* in möglichster Nähe des Kalorimeterwassers (Oberfläche *F*), an der Stelle, wo sich das Kondens-

<sup>1)</sup> A. Ure, Phil Trans 1818, 385

<sup>2)</sup> B Despretz, Ann chim phys (2), 24, 323 (1823).

<sup>3)</sup> Ph W Brix, Ann d Phys (2), 55, 341 (1842)

<sup>4)</sup> H V Regnault, Mém Acad Scienc 21, 638 (1845) Bezüglich der vorbildhaften Apparatur Regnaults sehe man Müller Pouillet Pfaundler, 10. Aufl., Bd III, S 588

<sup>5)</sup> Th Andrews, Ann d Phys (2), 75, 501 (1848)

<sup>6)</sup> M Berthelot, C R 85, 646 (1877)

<sup>7)</sup> R Schiff, Lieb Ann 234, 338 (1886)

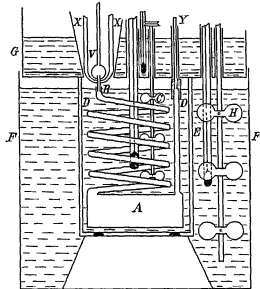
<sup>8)</sup> L Kahlenberg, J Phys Chem 5 215 (1901)

<sup>9)</sup> Th W Richards u J H Mathews, J Amer Chem Soc 33, 868 (1911).

sationsrohr  $G$  an den Verdampfer ansetzt. In Fig. 240 ist nun das zugehörige Kalorimeter abgebildet.

Das Kalorimeter  $DD$ , das mit Wasser gefüllt ist und dessen Wasserwert mit allen in ihm enthaltenen Apparateilen genau bekannt ist, wird von einem Mantel  $EF$  samt Deckel  $GG$  umgeben. Der Mantel und Deckel ist mit verdünnter Alkalilösung gefüllt, in die man während des Versuches Schwefelsäure tropfen läßt, um durch die entstehende Neutralisationswärme die Manteltemperatur stets gleich der durch Kondensation des Dampfes allmählich steigenden Kalorimetertemperatur zu

Fig. 240



machen. Es fällt dann jeglicher Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung durch Leitung oder Strahlung fort. Der Verdampfer  $V$  ist durch das Loch  $XX$  im Deckel in das Kalorimeter eingeführt und bei  $B$  mit dem Kondensator  $A$  verbunden, von dem das Rohr  $Y$  zur äußeren Atmosphäre führt. Der Verdampfer taucht eben in das Kalorimeterwasser ein. Er ist so nahe an das Kalorimeter herangebracht, um ein längeres Verbindungsrohr zwischen ihm und dem Kondensator unnötig zu machen, da in einem solchen Rohr sich Flüssigkeit kondensieren und ebenfalls nach  $A$  abfließen könnte. Wegen der großen Nähe des Verdampfers am Kalorimeter muß man natürlich eine Korrektur wegen der direkt trotz des Vakuumbeckens von  $V$  nach dem Kalorimeter überführten Wärme anbringen. Man beobachtet vor dem Versuch die Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers pro Minute und hat bei dem bekannten

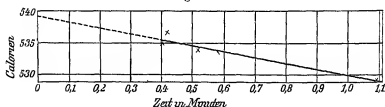
Wasser, die pro Minute zugeführte Wärmemenge. Nennen wir  $M$  die im Kalorimeter während eines Versuches kondensierte Flüssigkeitsmenge in Gramm,  $r$  die spezifische (bezogen auf 1 g Substanz) Kondensationswärme,  $c$  die spezifische Wärme der Flüssigkeit,  $C$  die Wärmekapazität des Kalorimeters,  $\Theta$  die Siedetemperatur der Flüssigkeit,  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  die Anfangs- und Endtemperatur des Kalorimeters,  $W$  die während des Versuches direkt vom Verdampfer an das Kalorimeter abgegebene Wärmemenge, die nur eine Korrektionsgröße ist, so gilt zur Berechnung von  $r$  die Gleichung<sup>1)</sup>

$$M_1 + Mc(\Theta - \Theta_2) + W = C(\Theta_2 - \Theta_1)$$

Richards und Mathews fanden, daß man mit dem geschilderten Apparat etwas verschiedene Werte der Kondensationswärme  $r$  bekommt, je nachdem ob man rascher oder langsamer die Flüssigkeit verdampfen läßt. Dies Verhalten zeigt Fig. 241.

In Fig. 241 sind als Abszissen die Zeiten in Minuten, in denen 1 g Flüssigkeit (Wasser) verdampft (bzw. sich kondensiert) und als

Fig. 241



Ordinaten die zugehörigen errechneten Werte der Kondensationswärme eingetragen. Diese Werte steigen mit zunehmender Verdampfungs- oder Kondensationsgeschwindigkeit. Es läßt sich mit Sicherheit auf die Verdampfungs- oder Kondensationsgeschwindigkeit  $\infty$  extrapolieren. Der geschilderte Effekt dürfte daher kommen, daß sich selbst in dem sehr kleinen Verbindungsstück zwischen Verdampfer und Kondensator Flüssigkeit kondensiert, deren Menge zwar im Kondensat mitgewogen wird, deren Kondensationswärme aber nicht im Kalorimeter erscheint. Je schneller der Dampf die störende Zone bei  $B$  passiert, um so weniger kann er sich hierbei kondensieren.

Andere sorgfältig ausgearbeitete Apparate zur Bestimmung der

<sup>1)</sup> Die dem Kalorimeter zugeführte Wärme setzt sich nämlich aus der Kondensationswärme des Dampfes und aus der von der sich abkühlenden Flüssigkeit und von dem Verdampfer direkt abgegebenen Wärme zusammen. Der in das Kalorimeter tretende Dampf darf, wie man sieht, nicht überhitzt sein.



Kondensationswärme stammen noch von W M Luginin<sup>1)</sup> und von M Trautz<sup>2)</sup>

## 2 Messung der Verdampfungswärme.

Bei der Messung der Verdampfungswärme von Flüssigkeiten verfährt man im Prinzip so, daß man eine Flüssigkeit unter konstantem äußeren Druck  $p$  bei konstanter Temperatur kochen läßt und die zur Verdampfung einer bestimmten Flüssigkeitsmenge zuzuführende Wärme entweder einem Kalorimeter, welches das Siedegefaß umgibt, in meßbarer Weise entnimmt oder diese Warmemenge auf elektrischem Wege in meßbarer Weise zuführt. Die Zufuhr der elektrischen Energie wird bei den modernen Apparaten jetzt wohl allgemein gebraucht. Kalorimetrisch wurde die Verdampfungswärme bei einem Teil der Versuche H V Regnaults<sup>3)</sup> gemessen, während die elektrische Versuchsanordnung von E H Griffiths<sup>4)</sup>, von W Ramsay und D Marshall<sup>5)</sup>, A C Smith<sup>6)</sup>, J C Brown<sup>7)</sup> und F Henning<sup>8)</sup> verwendet wurde. An der in Fig 242 abgebildeten Apparatur Hennings wollen wir die Methode erläutern.

Die Apparatur von Fig 242 (S 674) ist uns schon teilweise von den Dampfspannungsmessungen Holboins und Hennings nach der dynamischen Methode (Fig 228) bekannt. In Fig 242 bedeutet wieder  $A$  einen Rotgußzylinder (15 cm lichte Weite, 24 cm hoch, 1 cm Wandstärke, 5 l Inhalt).  $D$  ist der aufgeschraubte Deckel mit dem Einfüllloch  $S$  und zwei Nickelrohren mit den Platinwiderstandsthermometern  $T_1$  und  $T_2$  und einem dritten Nickelrohr  $Z$  mit den Stromzuführungs- und Spannungsmessdrähten zur Heizspule  $B$  (um einen Tonzylinder gewickeltes, Konstantanband, umschlossen von einem Rotgußmantel). Der Flüssigkeitsdampf (z B Wasserdampf) geht durch das axiale Rohr  $R$  aus dem Gefäß  $A$  hinaus. Das Rohr  $R$  hat an seinem oberen Ende einen nach unten geneigten, dachförmigen Ansatz, um ein direktes Hineinspritzen der siedenden Flüssigkeit zu vermeiden. Der Dampf passiert

<sup>1)</sup> W M Luginin, Ann chim phys. (7), 7, 281 (1896), 13, 259 (1898)  
ZS f Instsk 16, 129 (1896)

<sup>2)</sup> M Trautz, ZS f Elektrochem 20, 275 (1908), siehe auch G Vogel,  
ZS f phys Chem 73, 445 (1910)

<sup>3)</sup> H V Regnault, Mém Acad Scienc 26, 761 (1862), vgl z B auch  
O D Chwolson, Lehrb d Physik, Bd III, S 657

<sup>4)</sup> E H Griffiths, Phil Trans A 186, 162 (1895), E H Griffiths u  
D Marshall, Phil Mag (5), 41, 1 (1896)

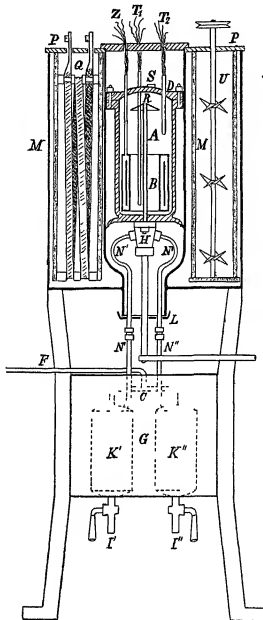
<sup>5)</sup> W Ramsay u D Marshall, Phil Mag (5), 41, 38 (1896)

<sup>6)</sup> A C Smith, Edinb Proc 24, 450 (1903)

<sup>7)</sup> J C Brown, J Chem Soc 83, 987 (1903)

<sup>8)</sup> F Henning, Ann d Phys (4), 22, 441 (1909)

Fig 242



sodann den Hahn  $H$ , der mit Hilfe eines Hebels entweder so gestellt werden kann, daß der Dampf den Weg über  $N'$  und das wassergekühlte Gefäß  $K'$  oder über  $N''$  und  $K''$  einschlägt. Von den beiden Kondens- topfen, die sich in einem wasserdurchströmten eisernen Bottich  $G$  be-

finden, gehen die Rohren  $C$  und  $F$  nach einer künstlichen Atmosphäre Durch  $I'$  und  $II''$  kann das Kondensat abgelassen und dann gewogen werden. Der Verdampfer  $A$ , der Hahn  $H$  und ein Teil der Rohre  $N'$  und  $N''$  sind von einem mit Heißdampfzylinderöl gefüllten Mantel  $M$  umgeben, der zwei Heizspulen (nur eine  $PQ$  ist in Fig. 242 gezeichnet) und zwei Rohre  $U$  enthält. Die Temperatur des Mantelgefäßes, die ebenfalls mit einem Platinwiderstandsthermometer gemessen wird, wird möglichst gleich der Siedetemperatur der Flüssigkeit im Verdampfer genommen. Da dann der Verdampfer während eines Versuches nur einen äußerst kleinen Wärmeaustausch mit der Umgebung hat, so ist die während eines Versuches der verdampfenden Flüssigkeit zugeführte elektrische Energiemenge bis auf eine kleine Korrektur gleich der Verdampfungswärme der während des Versuches verdampften, als Kondensat gewogenen Flüssigkeitsmenge. Außer der elektrischen Energiemessung ist dann keinerlei kalorimetrische Messung durchzuführen. Nennt man die während eines Versuches zugeführte elektrische Energie  $E$ , die nicht ganz zu vermeidende Temperaturerhöhung des Wassers während eines Versuches  $\Delta\theta$ , die Wärmekapazität von Wasser und Verdampfer  $C$ , die von dem nicht vollständig auf die Verdampfertemperatur gebrachten Mantel den letzteren zugeführte Wärme  $k$ , die Menge des Kondensats  $M$ , so gilt die Gleichung

$$E - \Delta\theta \cdot C + k = Mr$$

Für  $k$  kann man die Gleichung ansetzen

$$k = t(a \cdot \vartheta + k_0),$$

wo  $t$  die Versuchsdauer,  $\vartheta$  die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Verdampfer,  $a$  gleich der infolge der Temperaturdifferenz pro Zeiteinheit dem Verdampfer zuströmenden Wärmemenge und  $k_0$  gleich der durch die Spulenleitungen, Dampfröhre und Thermometer direkt mit der Umgebung ausgetauschten Wärme ist. Die Größen  $a$  und  $k_0$  werden empirisch ermittelt.

Eine analoge, sehr einfache Apparatur ist von N. Nagoinow und L. Rotinjanz<sup>1)</sup> entsprechend Fig. 243 konstruiert worden.

Man sieht in Fig. 243 den aus einem Becherglas mit Manganheizdraht bestehenden Verdampfer, der in einem außen versilberten, mit Wolle verpackten Glasgefäß sich befindet. An das Glasgefäß, das mit einem passenden Stöpsel verschlossen ist, schließt ein Liebig'scher Kühler und dann das entsprechende Kondensgefäß an. Da das Becherglas mit

Fig. 243

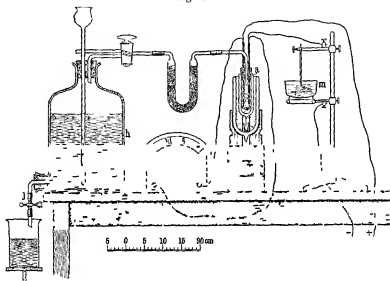


<sup>1)</sup> N. Nagoinow u. L. Rotinjanz, ZS. f. phys. Chem. 77, 700 (1911)

der verdampfenden Flüssigkeit durch die umgebenden Dämpfe stets auf konstanter Temperatur gehalten wird, so wird die gesamte zugeführte elektrische Energiemenge zum Aufbringen der Verdampfungswärme verwendet

Weitere Abarten der elektrischen Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme sind von A W Smith<sup>1)</sup> durchgeführt worden

Fig 244



Speziell für tiefe Temperaturen (verflüssigte Gase) ist die Methodik<sup>2)</sup> zur Messung der Verdampfungswärme hauptsächlich von P A Favre und J T Silbermann<sup>3)</sup>, von H V Regnault<sup>4)</sup>, J Chappuis<sup>5)</sup>, E Mathias<sup>6)</sup>, U Behn<sup>7)</sup>, J S Shearer<sup>8)</sup>, Th Estreicher<sup>9)</sup> und H Alt<sup>10)</sup> entwickelt worden. In Fig 244 ist z B. eine Apparatur Estreichers dargestellt, mit der dieser Forscher die Verdampfungswärme von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  bestimmte

<sup>1)</sup> A W Smith, Phys Rev **25**, 145—170 (1907), **33**, 173—183 (1911)

<sup>2)</sup> Vgl Th Estreicher u M W Tiavels, Experimentelle Untersuchungen von Gasen S 310 f

<sup>3)</sup> P A Favre u J T Silbermann, Ann chim phys (3), **36**, 1 (1852), **87**, 470 (1858), P A Favre, ib (5), **1**, 249 (1874)

<sup>4)</sup> H V Regnault, Ann chim phys (4), **24**, 375 (1871)

<sup>5)</sup> J Chappuis, Ann chim phys (6), **15**, 498 (1888)

<sup>6)</sup> E Mathias, Ann chim phys (6), **21**, 69—144 (1890)

<sup>7)</sup> U Behn, Ann d Phys (4), **1**, 270 (1900), **12**, 669 (1903)

<sup>8)</sup> J S Shearer, Phys Rev **14**, 188 (1902) **17**, 469 (1904)

<sup>9)</sup> Th Estreicher, Zs f komp u verfl Gase, 1904, 17

<sup>10)</sup> H Alt, Ann d Phys (4), **18**, 1010 (1904), ib **19**, 739 (1905)

Das verflüssigte Gas (z. B.  $O_2$ ) befindet sich in einem Dewar-becher  $a$ , in dem es unter dem herrschenden äußeren Druck siedet. Die Temperatur des umgebenden Kaltebades soll möglichst gleich der Siedetemperatur des verdampfenden Gases sein. Durch Zuführung bekannter Mengen elektrischer Energie, die mittels des Silbervoltameters  $m$  und des Voltmeters  $n$  gemessen wird, verdampft eine bestimmte Menge Gas, die in der Aspiratorflasche  $b$  aufgefangen und gemessen wird (Gewicht der ausgeflossenen Flüssigkeit). Die Meßgenauigkeit des Apparates von Th. Estreicher suchte H. Baischall<sup>1)</sup> in jüngster Zeit zu erhöhen.

Für hohe Temperaturen ist eine Methode zur Messung der Verdampfungswärme von Metallen von A. Wehnelt und Chr. Muscicléanu<sup>2)</sup> ausgearbeitet worden, die die Entladungen in einer Wehnelt-Röhre zum Verdampfen der als Anode dienenden Metalle benutzt. Wir können jedoch an dieser Stelle auf die genannte Methode nicht näher eingehen.

### Versuchsergebnisse.

Vor Mitteilung einiger Zahlenwerte für die Verdampfungswärme ist zu bemerken, daß diese Größe eine mehr oder minder komplizierte Funktion der Temperatur ist. Daß diese Warmetönung mit der Temperatur variieren muß, ist schon daraus ersichtlich, daß mit Annäherung an die kritische Temperatur die Verdampfungswärme jeder Flüssigkeit den Wert Null annehmen muß. Da beim kritischen Punkt kein Unterschied zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf besteht, so kann auch keine Warmetönung einen Uebergang der einen Phase in die andere begleiten.

Es lassen sich demnach für den Temperaturverlauf der spezifischen Verdampfungswärme  $\lambda$  von Flüssigkeiten Gleichungen wie die folgenden aufstellen ( $15^\circ$  Kalorie)

Wasser  $\lambda = 538,46 - 0,6423 (0-100) - 0,000833 (0-100)^2 (\div 100 \text{ u. } 180^\circ)$  [F. Henning],

Benzol  $\lambda = 107,05 - 0,158 \theta$  (zwischen  $26$  und  $50^\circ$ ) [Griffiths u. Marshall],

$SO_2$   $\lambda = 91,87 - 0,3842 \theta - 0,000340 \theta^2$  (zwischen  $0$  u.  $20^\circ$ ) [Mathias].

In der folgenden Tab. 79 sind einige Zahlenwerte von Verdampfungswärmen angegeben.

<sup>1)</sup> H. Baischall, ZS. f. Elektrochem. **17**, 345 (1911).

<sup>2)</sup> A. Wehnelt u. Chr. Muscicléanu, Verh. d. Phys.-Ges. **14**, 1082 (1912).

Tabelle 79

## Verdampfungswärme in kg-Kalorien

Substanz	Temperatur des Dampfes	Verdampfungswärme		Literatur
		1 kg	1 g Atom	
Elemente				
Chlor	- 37,8°	61,9	2,19	Estreicher u. Schneri, Krakauer Anz. 1910, 34; Ref. Chem. Zbl. 1910, II, 1737
Helium	- 268,3	5,98	22,91	berechnet nach H. Kamerlingh Onnes, Comm. Lab. of Phys. Leiden, Nr. 119, 124 (1911)
Quecksilber	350	62,00	12,4	Person, Ann. d. Phys. [2] 70, 310, 386 (1847)
Quecksilber	358,4	67,8	13,6	Kurbatoff, ZS. f. phys. Chem. 48, 104 (1903)
Sauerstoff	- 182,93	50,97	0,815	Alt, Ann. d. Phys. [4] 19, 789 (1906)
Sauerstoff	—	51,30	0,821	Birchall, ZS. f. Elektrochem. 17, 345 (1911)
Schwefel	816	362,0	11,58	Person, l. c.
Stickstoff	- 195,5	47,65	0,668	Alt, l. c.
Wasserstoff	- 252,6	123,0	0,124	J. Dewar, Proc. Roy. Soc. 76, 325 (1905), siehe oben W. H. Keenan, Comm. Lab. of Phys. Leiden, Nr. 137 (1913)

Substanz	Temperatur des Dampfes	Verdampfungswärme		Literatur
		1 kg	1 Mol	
Anorganische Verbindungen				
Ammoniak NH <sub>3</sub>	- 33,4°	321,3	5,46	Estreicher u. Schnerr, l. c.
Ammoniak NH <sub>3</sub>	16 0	297,38	5 064	Regnault, Ann. chim. phys. (4) 24, 423, 438 (1871)
Bromwasserstoff HBr	- 83	51,61	4 18	Elliot u. Mc Intosh, J. Phys. Chem. 12, 163 (1908)
Chlorwasserstoff HCl	- 83	97,1	3 56	"
Jodwasserstoff HI	- 97,2	33 94	4 24	Estreicher u. Schnerr, l. c.
Kohlendioxyd CO <sub>2</sub> flüssig	- 95	72 23	3,18	Cailletet u. Mathias, J. de phys. (2) 5, 562, 563 (1886)
Kohlendioxyd CO <sub>2</sub> flüssig	30	11,60	5,10	Cailletet u. Mathias, J. de phys. (2) 6, 414 (1887)
Kohlendioxyd CO <sub>2</sub> flüssig				Cailletet u. Mathias, J. de phys. (2) 5, 562, 563 (1886)
Kohlendioxyd CO <sub>2</sub> flüssig				1567 (1887), J. de phys. (2) 6, 414 (1887)

Kohlenoxyd $\text{CO}_2$ flüssig	30,82	372	0 164	Calletet u Mathias, l de phys (2) 5, 362 563 (1880), C R 104, 1567 (1887), J de phys, (3) 6 414 (1887)
Schwefeldioxyd $\text{SO}_2$	— 11,16	95,9	6,11	Estreicher u Schner, l c
Schwefeldioxyd $\text{SO}_2$	30	80,3	5,14	Calletet u Mathias, l c
Schwefeldioxyd $\text{SO}_2$	65	68,4	4,85	
Schwefelkohlenstoff $\text{CS}_2$	0	90,0	6,85	Regnault, Mem Acad Scienc 26, 761, 811, 819, 829, 835, 849 867, 913 (1862)
Schwefelkohlenstoff $\text{CS}$	46,1	83,81	6,98	Wirtz, Ann d Phys (3), 40 (1890)
Schwefelwasserstoff $\text{H}_2\text{S}$	— 61,37	131,98	4,497	Estreicher u Schner, l c
Stickstoffoxydul $\text{N}_2\text{O}$	20	66,9	2,94	Calletet u Mathias, l c
Stickstoffoxydul $\text{N}_2\text{O}$	35	9,87	0,43	
Stickstoffoxydul $\text{N}_2\text{O}$	36,4	0	0	
Wasser $\text{H}_2\text{O}$	0	596,8	10,75	Diefenbach, Ann d Phys (3) 37, 504 (1889)
Wasser $\text{H}_2\text{O}$	100	536,6	9,66	Marshall u Ramsay, Phil Mag (5) 41, 38 (1896)
Wasser $\text{H}_2\text{O}$	100	535,7	9,65	Kahlenberg, J Phys Chem 6, 218 284 (1901)
Wasser $\text{H}_2\text{O}$	100	538,9	9,707	Richards u Matthews, J Amer Chem Soc 33, 863 (1911)
Wasser $\text{H}_2\text{O}$	180	432,2	(21° Kal)	Henning, Ann d Phys (4) 29, 441 (1909)

# Organische Verbindungen

Aceton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	0°	140,5	5,15	Regnault, Ann chim phys (3) 26, 278 (1849), Ann d Phys (2) 78, 127 (1849)
Aethyläther $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	— 85	94,4	6,99	Ramsay u Young, Phil Trans A 178, 90 (1887)
Aethyläther $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	— 84,83	84,5	6,26	
Aethyläther $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	120,9	82,9	4,63	
Aethylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0	229,04	10,53	Iahn, ZS f phys Chem 11, 787 (1898)
Aethylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,2	216,5	9,36	Marshall u Ramsay, l c
Chloroform $\text{CHCl}_3$	0	67,0	8,00	Regnault, Mem Acad Scienc 26 (1862)
Chloroform $\text{CHCl}_3$	61,52	59,29	7,08	Tyler, J Chem Soc 99, 1641 (1911)
Methylalkohol $\text{CH}_3\text{OH}$	0	289,17	9,263	Ramsay u Young, Phil Trans A 178, 829 (1887)
Methylalkohol $\text{CH}_3\text{OH}$	70	264,51	8,473	
Methylalkohol $\text{CH}_3\text{OH}$	238,5	44,23	1,417	
Benzol $\text{C}_6\text{H}_6$	80,2	84,4	7,35	Marshall u Ramsay, l c
Benzol $\text{C}_6\text{H}_6$	80,0	93,9	7,33	Nagornow u Kotljanz, ZS f phys. Chem 77, 706 (1911)
Fluorbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	80	80,07	7,699	S Young, Dublin Proc [N S] 12, 374 (1910)
Toluol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	110,2	86,2	7,94	Nagornow u Kotljanz, l c

## Thermodynamisches zum Verdampfen der Flüssigkeiten.

### 1 Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur

Mit Hilfe der beiden Hauptsätze der Thermodynamik ist es möglich, rationelle Formeln über den Verlauf der Dampfspannung mit der Temperatur anzugeben. Wenden wir zunächst den ersten Hauptsatz der Thermodynamik auf den Vorgang der isothermen und reversiblen Verdampfung an, indem wir 1 g Flüssigkeit in dem Zylinder von Fig. 109 verdampfen lassen, so ist die hierbei auftretende latente Wärme  $q$  gleich der Verdampfungswärme  $r$ , während gleichzeitig die Arbeit  $p(v_2 - v_1)$  nach außen gegeben wird, wenn  $p$  der gesättigte Dampfdruck der Versuchstemperatur  $T$  und  $v_1$  und  $v_2$  die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf sind. Belegt man alle Energiegrößen mit dem Vorzeichen vom Standpunkt des Systems, so gilt für das System Flüssigkeit-Dampf beim Vorgang der Verdampfung die Gleichung

$$r - p(v_2 - v_1) = U, \quad (264)$$

wo  $U$  die Änderung der gesamten Energie des Systems bei der isothermen und reversiblen Verdampfung ist. Man bezeichnet die Größe  $U$  bei diesem Vorgang auch oft als innere, d. h. um die nach außen gegebene Arbeit korrigierte Verdampfungswärme und kann dann auch für  $U$  das Symbol  $r'$  schreiben, so daß gilt

$$r = r' + p(v_2 - v_1) \quad (264a)$$

Die Bedeutung der Größe  $r'$  wird uns erst aus der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten klar werden. Es ist aber zu beachten, daß die unmittelbar beobachtete Verdampfungswärme, von der stets in den vorausgehenden Abschnitten die Rede war, die Größe  $r$  ist, d. h. also die latente Wärme, die bei der Verdampfung von 1 g Flüssigkeit unter dem konstanten Druck seines gesättigten Dampfes auftritt.

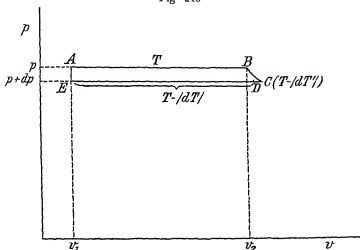
Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf den Vorgang der Verdampfung gestaltet sich wieder am anschaulichsten, wenn wir den Betrachtungen einen reversiblen Kreisprozeß (Fig. 245) zugrunde legen.

Wir denken uns in dem Zylinder von Fig. 109 1 g Flüssigkeit und verdampfen es isotherm bei der Temperatur  $T$  und reversibel unter dem zugehörigen Druck  $p$  des gesättigten Dampfes. Hierbei wird die Verdampfungswärme  $r$  vom System aufgenommen, während die Arbeit  $A_1 = p(v_2 - v_1)$  nach außen geleistet wird, wo  $v_1$  und  $v_2$  die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf sind. Der Vorgang der isothermen und reversiblen Verdampfung ist in einem  $p$ - $v$ -Koordinatensystem (Fig. 245) durch die Linie  $AB$  veranschaulicht, wo zum Punkte  $A$



den Druck  $p$  und das spezifische Volumen  $v_1$  der Flüssigkeit, zu  $B$  den gleichen Druck  $p$  und das spezifische Volumen  $v_2$  des gesättigten Dampfes gehört. Sodann dilatieren wir den gesättigten Dampf der Temperatur  $T$  und des Volumens  $v_2$  solange reversibel adiabatisch, bis der zu der tieferen Temperatur  $T - |dT|$  gehörige kleine Dampfdruck  $p + dp$  erreicht ist<sup>1)</sup>. Wir setzen bei dieser adiabatischen Dilatation des Dampfes, die ohne Gegenwart der flüssigen Phase erfolgt, voraus, daß hierbei keinesfalls eine Kondensation des Dampfes eintritt. Bei dieser adiabatischen Dilatation wächst das Volumen  $v_2$  um  $dv_2$ , während die Temperatur des Dampfes auf  $T - |dT|$  sinkt. Diese Temperatur  $T - |dT|$

Fig. 245



kann höher oder tiefer als die zu dem Dampfdruck  $p + dp$  gehörige Sättigungstemperatur sein. Der Vorgang der adiabatischen Dilatation sei in Fig. 245 durch die Linie  $BC$  veranschaulicht. Bei dem Vorgang langs  $BC$  findet also kein Wärmeaustausch zwischen Dampf und Umgebung statt, wohl aber wird eine Arbeit  $A_2 = p \, dv_2$  nach außen geleistet<sup>2)</sup>. Nachdem wir so den gewünschten Druck  $p + dp$  des Dampfes erreicht haben, kühlen wir den Dampf bei dem konstanten Druck  $p + dp$  auf die Temperatur  $T - |dT|$  ab oder erwärmen ihn bei diesem konstanten Druck  $p + dp$  auf diese Temperatur  $T - |dT|$ , je nachdem, ob  $T - |dT|$  höher oder niedriger als die zu  $p + dp$  gehörige Temperatur des gesättigten Dampfes ist. Auch hierbei soll keinerlei Kondensation

<sup>1)</sup> Die Größe  $dp$  hat in obigen Kreisprozeß einen negativen Wert.

<sup>2)</sup> Es ist gleichgültig, ob man  $p \, dv_2$  oder  $(p + dp) \, dv_2$  schreibt, da das Produkt der beiden unendlich kleinen Größen  $dp \, dv_2$  neben  $p \, dv_2$  vernachlässigbar ist.

des Dampfes stattfinden. Der Vorgang ist durch  $CD$  (Fig. 245) veranschaulicht. In diesem Vorgang wird die Warmemenge  $c_p (dT - |dT'|)$  dem Dampf entzogen oder zugeführt, je nachdem, ob  $|dT'|$  größer oder kleiner als  $|dT|$  ist, wenn  $c_p$  die spezifische Wärme des Dampfes unter den Versuchsumständen bedeutet. Außerdem wird die Arbeit

$$A_2 = (p + dp) dv_2'$$

mit der Außenwelt ausgetauscht, wobei  $dv_2'$  die Volumänderung des Dampfes beim Vorgang  $CD$  ist. Nachdem nun die zum Druck  $p + dp$  gehörende Sättigungstemperatur  $T - |dT|$  erreicht ist, wird die Kondensation isotherm und reversibel bei der Temperatur  $T - |dT|$  vorgenommen. Hierbei wird die Kondensationswärme  $v + dv$  nach außen gegeben und die Arbeit

$$A_1 = (p + dp) (v_2 + dv_2 + dv_2' - v_1)$$

von außen auf das System geleistet. Hierbei nehmen wir die Änderung des spezifischen Volumens der Flüssigkeit mit der Temperatureinminderung  $dT$  als gegenüber den Volumänderungen des Dampfes zu vernachlässigend an. Endlich erwärmen wir noch das Flüssigkeitsgramm von  $T - |dT|$  auf  $T$ , wobei die Warmemenge  $c_r dT$  der Flüssigkeit zuzuführen ist ( $c_r$  spezifische Wärme der Flüssigkeit). Hiermit ist der Kreisprozeß vollendet. Die während des gesamten reversiblen Kreisprozesses geleistete Arbeit  $dA$  ergibt sich demnach im egoistischen Vorzeichensystem zu

$$\begin{aligned} dA &= A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = p(v_2 - v_1) + p dv_2 + (p + dp) dv_2' \\ &\quad - (p + dp) (v_2 + dv_2 + dv_2' - v_1) = \\ &= -dp (v_2 - v_1), \end{aligned}$$

wenn man das Glied  $dp dv_2$  vernachlässigt. Nach Gl. (40) gilt aber weiter für jeden reversiblen Kreisprozeß die Proportion

$$q \quad dA = T \quad dT$$

in gleicher Weise, welches der beiden Vorzeichensysteme wir auch für  $q$  und die Bildung der Größe  $dA$  zugrunde legen mögen und ob  $dT$  eine Temperaturerhöhung oder -erniedrigung bedeutet. Setzen wir dann im egoistischen Vorzeichensystem statt der Größe  $q$  die Verdampfungswärme  $-|r|$ , statt  $dA$  den obigen Ausdruck ein, so erhalten wir

$$-|r| - dp (v_2 - v_1) = T \quad dT$$

bzw

$$\frac{dp}{dT} = \frac{|r|}{T(v_2 - v_1)} \quad (265)$$

Die Gl. (265) hatten wir auch direkt aus Gl. (41) bekommen können, wenn wir die Helmholtzsche Gl. (41) auf den Vorgang der isothermen

und reversibeln Verdampfung eines Grammes der Flüssigkeit anwenden. Als latente Wärme dieses Vorganges ist die Verdampfungswärme  $\tau$  in Gl (41) einzusetzen, die im egoistischen Zeichensystem das Vorzeichen Minus erhält. Die maximale Arbeit  $A$  der Verdampfung ist gegeben durch den Ausdruck  $p(v_2 - v_1)$ , somit der partielle Differentialquotient von  $A$  nach  $T$  durch die Gleichung

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial [p(v_2 - v_1)]}{\partial T}\right)_p = \frac{dp}{dT} (v_2 - v_1)$$

Aus der Helmholtzschen Gleichung wird für den Vorgang der Verdampfung daher

$$-q = T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p, \quad -(-\tau) = T \frac{dp}{dT} (v_2 - v_1)$$

bzw

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\tau}{T(v_2 - v_1)}, \quad (265)$$

was mit Gl (265) übereinstimmt<sup>1)</sup>

In Gl (265) ist  $\tau$ , die Verdampfungs- oder Kondensationswärme, ihrem absoluten Betrage nach einzusetzen. Die außerordentlich wichtige Gl (265) ist zuerst von E Clapeyron aufgestellt, dann noch genauer von R Clausius<sup>2)</sup> begründet worden. Sie ist als Clausius-Clapeyronsche Gleichung bekannt. Sie gibt quantitative Auskunft über die Größe des Temperaturkoeffizienten der Dampfspannung  $p$  einer Flüssigkeit. Da die Größe  $\tau$  in Gl (265) stets absolut (also positiv) zu nehmen ist und da auch das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes erfahrungsgemäß stets größer als das der Flüssigkeit ist, so muß nach Gl (265) der Dampfdruck einer Flüssigkeit stets mit der Temperatur wachsen, was durch die Erfahrung vollumfänglich bestätigt wird.

Als quantitative Prüfung der Gl (265) sei folgende kleine Rechnung angeführt, die W Neinst<sup>3)</sup> anstellt. Der Dampfdruck des Wassers beträgt bei 99,5° 746,52 mm Hg, bei 100,5° dagegen 773,69 mm. Dabei ist in der Gegend von 100° der Wert  $\frac{dp}{dT}$  gegeben durch

$773,69 - 746,52 = 27,17$  mm Hg  $= 0,03570$  Atm. Das spezifische Volumen  $v_2$  des gesättigten Wasserdampfes bei 100° ist nach Knoblauch, Linde und Klebe 1,674 l, das des flüssigen Wassers  $v_1$  genügend genau 0,001 l, es ist daher  $v_2 - v_1 = 1,673$  l. Für die Verdampfungswärme  $\tau$  bekommen wir daher nach Gl (265)

<sup>1)</sup> Andere Ableitungen der Gl (265) siehe bei O Sackur, *Thermochemie und Thermodynamik*, S 155 f.

<sup>2)</sup> R Clausius, *Ann d Phys* (2), 81, 168 (1850)

<sup>3)</sup> W Neinst, *Theoretische Chemie*, 7 Aufl, S 60

$$\begin{aligned} v &= T \frac{dp}{dT} (v_2 - v_1) = 373 \cdot 0,03570 \cdot 1,673 = 22,29 \text{ Literatm} = \\ &= 22,29 \cdot 24,19 \text{ cal} = 539,2 \text{ cal}, \end{aligned}$$

während 538,7 cal direkt von Henning gefunden wurden. Wie man sieht, kann Gl (265) sowohl zur Berechnung der Verdampfungswärme bei gegebenem Verlauf der Dampfspannungskurve und gegebener Größe  $v_2 - v_1$  dienen, als auch bei gegebener Verdampfungswärme  $v$  und gegebenem  $v_2 - v_1$  zur Konstruktion der Dampfdruckkurve oder endlich

bei gegebenem  $v$  und  $\frac{dp}{dT}$  zur Berechnung der Größe  $v_2 - v_1$ . Verwendung finden. Die Gl (265) vereinfacht sich wesentlich, wenn man für den gesättigten Dampf das allgemeine Gasgesetz einführt, was immer dann statthaft ist, wenn der gesättigte Dampf eine genügend kleine Dichte bzw. ein genügend großes spezifisches Volumen  $v_2$  hat. Man kann dann das spezifische Volumen  $v_1$  der Flüssigkeit neben dem des Dampfes  $v_2$  vernachlässigen. Bezieht man dann Gl (265) auf die Verdampfung eines Moles der Flüssigkeit statt 1 g, indem man Zahlen und Nenner auf der rechten Seite von Gl (265) mit dem Molekulargewicht  $M$  des Dampfes multipliziert, nennt  $\lambda$  die molekulare Verdampfungswärme und  $v$  das Molekulavolumen des gesättigten Dampfes, so wird mit Berücksichtigung der Gasgleichung aus Gl (265)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T v} = \frac{\lambda}{T} \frac{p}{RT}$$

bzw

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{|\lambda|}{RT^2} \quad (266)$$

Auch hier ist die molekulare Verdampfungswärme  $\lambda$  ihrem absoluten Betrage nach einzusetzen.

Um den Verlauf der Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit überblicken zu können, muß man die Gl (265) oder (266) integrieren. Man erhält dann die Gleichungen

$$p = \int \frac{v}{T(v_2 - v_1)} dT + \text{Konst} \quad (265a)$$

bzw

$$\ln p = \int \frac{|\lambda|}{RT^2} dT + \text{Konst} \quad (266a)$$

Die Gl (265a) kann man jedoch nur auswerten, wenn man sowohl  $v$  als auch  $(v_2 - v_1)$  als Temperaturfunktion kennt, und die Gl (266a), wenn der Temperaturverlauf von  $\lambda$  bekannt ist. Für ein kleineres Temperaturintervall kann man  $\lambda$  als konstant ansehen und dann statt (266a) schreiben

$$\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \text{Konst}$$

Wendet man die letzte Gleichung auf zwei verschiedene Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  an ( $T_1 > T_2$ ), so erhält man endlich

$$\ln p_1 - \ln p_2 = \frac{\lambda}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (267)$$

Führt man in Gl (267) dekadische Logarithmen ein und nimmt  $R$  im kalorischen Maße, so wird die Gleichung zu:

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{\lambda}{1,985 \cdot 2,303} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (267a)$$

Setzt man in Gl (267a) nach den Beobachtungen von Regnault und Young für die Dampfdrucke von Benzol

$$\begin{aligned} T_1 &= 273 + 30, & p_1 &= 118,0 \text{ mm Hg} \\ T_2 &= 273 + 20, & p_2 &= 75,0 \text{ " "} \end{aligned}$$

so berechnet sich nach Gl (267a) ein Wert für  $\lambda$  gleich 7990 cal, während Griffiths und Marshall den Wert 8040 cal fanden<sup>1)</sup>

Will man die Gl (266a) über ein großes Temperaturintervall ausweiten, so kann man die Verdampfungswärme  $\lambda$  nicht mehr als konstant ansehen. Ueber die Temperaturabhängigkeit der Größe  $\lambda$  können wir leicht etwas durch Anwendung des ersten Hauptsatzes auf den Prozeß der Verdampfung erfahren. Zu diesem Zwecke soll ein Mol Flüssigkeit von der Temperatur  $T$  und dem Dampfdruck  $p$  in ein Mol gesättigten Dampf der Temperatur  $T + dT$  und vom Druck  $p + dp$  verwandelt werden. Dies ist auf zweierlei Weise möglich. Auf dem ersten Weg soll das Mol Flüssigkeit bei der Temperatur  $T$  in gesättigten Dampf verwandelt werden und dieser dann auf die Temperatur  $T + dT$  und den zugehörigen Dampfdruck  $p + dp$  gebracht werden. Auf dem zweiten Wege soll dagegen die Flüssigkeit unter dem Druck  $p + dp$  auf  $T + dT$  erwärmt und daselbst isotherm verdampft werden. Die Änderung der gesamten Energie muß dann auf beiden Wegen gleich sein. Bleiben wir zunächst bei dem ersten Weg. Bei der isothermen und reversiblen Verdampfung der Flüssigkeit bei  $T$  und  $p$  wird die molekulare Verdampfungswärme  $\lambda$  aufgenommen und die Arbeit  $A_1 = p(V_2 - V_1)$  geleistet, wenn  $V_2$  und  $V_1$  die Molekularvolumina von gesättigtem Dampf und Flüssigkeit sind. Bei der gesättigten Dampf wird sodann um  $dT$  bei konstantem Druck  $p$  erwärmt. Hierbei ist die Wärmemenge  $C_p dT$  zuzuführen und die Arbeit

<sup>1)</sup> Gl (267a) stellt eine sehr häufig angewendete Formel dar. Vgl. auch die Aufgaben 9 und 10 in Abegg Sackur, Physikalisch-chemische Rechenaufgaben, Leipzig, G. J. Göschen 1909.

$$A_2 = p \left[ \frac{\partial V_2}{\partial T} \right]_p dT$$

zu gewinnen<sup>1)</sup> Bei der geschilderten Operation wird der Dampf natürlich ungesättigt. Endlich kann man den Dampf dann noch isotherm bei  $T + dT$  vom Druck  $p$  auf den gesättigten Dampfdruck  $p + dp$  bringen. Hierbei hat man die Arbeit

$$A_1 = p \left[ \frac{\partial V_2}{\partial p} \right]_T dp$$

zu leisten, wobei eine Wärmemenge  $q$  nach außen gegeben wird<sup>2)</sup>. Die während der ganzen Zustandsänderung ausgetauschte Arbeit  $A_r$  beträgt demnach

$$A_r = p(V_2 - V_1) + p \left( \left[ \frac{\partial V_2}{\partial T} \right]_p dT + \left[ \frac{\partial V_2}{\partial p} \right]_T dp \right) \quad (268)$$

Die ausgetauschte Wärme  $Q_r$

$$Q_r = \lambda - C_p \cdot dT + q, \quad (269)$$

wo in beiden Gleichungen die Größen nach dem egoistischen Vorzeichensystem einzusetzen sind. Die gesamte Energieänderung  $U_n$ , welche die geschilderte Zustandsänderung begleitet, ist dann gegeben durch

$$U_r = A_r + Q_r = p(V_2 - V_1) + p \left( \left[ \frac{\partial V_2}{\partial T} \right]_p dT + \left[ \frac{\partial V_2}{\partial p} \right]_T dp \right) + \lambda - C_p dT + q \quad (270)$$

Auf dem zweiten Wege führen wir zunächst bei dem konstanten Druck  $p + dp$  dem Flüssigkeitsmol die Wärmemenge  $C_p dT$  zu, wodurch wir sie auf  $T + dT$  erwärmen. Die Arbeitsleistung bei der geringen Ausdehnung der Flüssigkeit kann hierbei neben den anderen vorkommenden Arbeitsgrößen vernachlässigt werden. Lassen wir dann das Flüssigkeitsmol bei der Temperatur  $T + dT$  isotherm und reversibel verdampfen, so ist die ausgetauschte Arbeit

$$A_1' = (p + dp)(V_2 + dV_2 - V_1),$$

weil das Dampfvolumen bei der Temperatur  $T + dT$  und dem Druck  $p + dp$  den Betrag  $V_2 + dV_2$  hat. Gleichzeitig wird die Verdampfungs-

<sup>1)</sup> Das Volumen eines Dampfes wie jedes anderen Gases kann dadurch geändert werden, daß man  $T$  oder  $p$  ändert. Folglich ist die totale Veränderung des Volumens  $dV_2$  gegeben durch die Gleichung

$$dV_2 = \left[ \frac{\partial V_2}{\partial T} \right]_p dT + \left[ \frac{\partial V_2}{\partial p} \right]_T dp$$

Oben kommt nur die partielle Änderung von  $V$  mit  $T$  in Frage

<sup>2)</sup> Bei idealen Gasen ist  $q$  gleich  $-p \left[ \frac{\partial V_2}{\partial p} \right]_T dp$

wärme  $\lambda + d\lambda$  von der Flüssigkeit aufgenommen. Analog dem früheren Mitgeteilten bekommen wir dabei für diesen zweiten Weg die Gleichungen

$$A_{II} = (p + dp) (V_2 + dV_2 - V_1)$$

und

$$Q_{II} = -C_{FI} dT + \lambda + d\lambda$$

und somit

$$U_{II} = A_{II} + Q_{II} = (p + dp) (V_2 + dV_2 - V_1) - C_{FI} dT + \lambda + d\lambda \quad (271)$$

Aus der Gleichsetzung von Gl (270) und (271) folgt weiter

$$d\lambda = (C_{FI} - C_p) dT - dp (V_2 - V_1) + q,$$

wenn man  $dp$   $dV_2$  vernachlässigt und die Gleichheit von  $dV_2$  mit

$$\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T dp$$

bedenkt. Führt man endlich in diese letzte Gleichung, in der  $\lambda$ , die Verdampfungswärme, im egoistischen Vorzeichensystem ein negatives Vorzeichen bekommen muß, den absoluten Wert von  $\lambda$  ein, so erhält man

$$d|\lambda| = (C_p - C_{FI}) dT + dp (V_2 - V_1) - q \quad (272)$$

Für den Fall, daß der gesättigte Dampf dem Gasgesetz gehorcht, kann man wieder  $V_1$  neben  $V_2$  vernachlässigen, für  $V_2 = V$  den Ausdruck

$$\frac{RT}{p} \text{ und nach Anm 2 auf voriger Seite für } q \text{ den Wert } -p \left[\frac{\partial V_2}{\partial p}\right]_T dp$$

bzw  $+p \frac{RT}{p^2} dp$  setzen. Es wird dann aus Gl (272)

$$d|\lambda| = (C_p - C_{FI}) dT + \frac{RT}{p} dp - \frac{RT}{p} dp = (C_p - C_{FI}) dT$$

bzw

$$\frac{d|\lambda|}{dT} = C_p - C_{FI} \quad (273)$$

Der Temperaturkoeffizient der molekularen Kondensationswärme ist somit gleich der Differenz der Molekularwärme des gesättigten Dampfes bei konstantem Druck und der Molekularwärme der Flüssigkeit.

Zu diesem Resultat können wir auch kürzer, wenn auch weniger anschaulich, durch Benutzung von Gl (43) (dem Kirchhoffschen Satz), kommen, wenn wir sie auf die Verdampfung von 1 Mol der Flüssigkeit anwenden. Es gilt dann im egoistischen Vorzeichensystem

$$\frac{dU}{dT} = C_{FI} - C_v,$$

wo  $C_{FI}$  die Molekularwärme der Flüssigkeit bei konstantem Druck oder konstantem Volumen bedeutet, welche Größen mit genügender Genauig-

keit als gleich angenommen sind und  $C_v$  die Molekularwärme des Dampfes bei konstantem Volumen bedeutet. Für die Änderung der gesamten Systemenergie bei der Verdampfung bekommen wir im gleichen Vorzeichensystem bei Anwendung der Gasgleichung weiter

$$U = A + q = p(V_2 - V_1) + \lambda = p(V_2 - V_1) - |\lambda| = RT - |\lambda|$$

Daher folgt in Übereinstimmung mit den früheren

$$\frac{dU}{dT} = R - \frac{d|\lambda|}{dT} = C_{F1} - C_v$$

bzw

$$\frac{d|\lambda|}{dT} = C_p - C_{F1} \quad (273)^1$$

Als Gleichung für den Temperaturverlauf von  $|\lambda|$  erhalten wir durch Integration von Gl (273) in den bestimmten Grenzen 0 und  $T$

$$|\lambda| - |\lambda_0| = \int_0^T C_p dT - \int_0^T C_{F1} dT$$

bzw

$$|\lambda| = |\lambda_0| + \int_0^T C_p dT - \int_0^T C_{F1} dT, \quad (274)$$

wo  $\lambda_0$  die Kondensationswärme beim absoluten Nullpunkt ist

Ist der Temperaturverlauf der Molekularwärmen  $C_p$  und  $C_{F1}$  bekannt, und bei einer einzigen Temperatur die molekulare Verdampfungswärme gemessen, so ist bei Gültigkeit des Gasgesetzes für den Dampf auch die Temperaturabhängigkeit von  $\lambda$  bekannt. Gilt z. B. für  $C_p$  die Gleichung

$$C_p = a + 2\beta T + 3\gamma T^2 +$$

und für  $C_{F1}$

$$C_{F1} = a + 2bT + 3cT^2 +$$

so wird aus Gl (274)

$$|\lambda| = |\lambda_0| + (\sigma - a)T + (\beta - b)T^2 + (\gamma - c)T^3 + \quad (275)$$

Kennt man also die einzelnen Temperaturkoeffizienten der Molekularwärmen von Flüssigkeit und Dampf und den  $\lambda$ -Wert für eine einzige

<sup>1)</sup> Nach W. Neust, Theoret. Chemie, S. 60 hat für Benzoldampf bei 46° die GIBBS  $C_p$  den Wert 0,292 cal,  $C_{F1}$  dagegen den Wert 0,436 cal, folglich wird  $\frac{d|\lambda|}{dT}$  gleich -0,144 cal. GIBBS und MARSHALL fanden experimentell zwischen

20° und 50° die Formel

$$\lambda = 107,05 - 0,158 \, O \, \text{cal},$$

also

$$\frac{d|\lambda|}{dT} = -0,158$$



Temperatur, so weiß man auch  $\lambda_0$  und nach Gl (275) den ganzen Temperaturverlauf von  $\lambda$ , soweit auf den Dampf das Gasgesetz anwendbar ist

Führen wir nun endlich die Gl (275) in die Gl (266a) ein, so erhalten wir

$$\ln p = \int \frac{|\lambda_0|}{R T^2} dT + \int \frac{(\sigma - a)}{R T} dT + \int \frac{(\beta - b)}{R} dT + \\ + \int \frac{(l - c)}{R} T dT + C,$$

wenn wir die Integrationskonstante mit  $C$  bezeichnen. Bei Durchführung der Integration wird dies

$$\ln p = - \frac{|\lambda_0|}{R T} + \frac{(\sigma - a)}{R} \ln T + \left( \frac{\beta - b}{R} \right) T + \\ + \left( \frac{l - c}{2R} \right) T^2 + C \quad (276)$$

Die Gl (276) stellt eine rationell abgeleitete Dampfdruckformel vor, die Gültigkeit besitzt, wenn erstens der gesättigte Dampf in dem ganzen betrachteten Temperaturintervall dem Gasgesetz gehorcht und wenn weiter die Molekulärwarmen von Flüssigkeit und Dampf sich nach steigenden Potenzen von  $T$  entwickeln lassen. Gelten andere Temperaturfunktionen für  $C_p$  und  $C_{Fl}$ , so sind diese in die Gleichung für  $\frac{d|\lambda|}{dT}$  einzusetzen, wodurch eine entsprechend umgeformte Gleichung für (276) resultiert.

Auf die Prüfung der Gültigkeit von Gl (276) an Hand der Erfahrung werden wir später noch zurückkommen. Es wird sich hierbei zeigen, daß das experimentelle Material zur Prüfung dieser Gleichung noch sehr spärlich ist, da oft die  $\lambda$ -Werte oder die Temperaturkoeffizienten der Molekulärwarmen nicht oder nicht genügend genau bekannt sind. Wir bemerken vorläufig nur, daß manche der wichtigsten Formeln, mit denen die einzelnen Forscher empirisch das Beobachtungsmaterial der Dampfspannungen darzustellen suchten, sich leicht auf Gl (276) zurückführen lassen. Es gilt dies z. B. für die Formel von G. Kirchhoff<sup>1)</sup>, Rankine<sup>2)</sup>, Dupré<sup>3)</sup>, H. Heitz<sup>4)</sup>, die lautet

<sup>1)</sup> G. Kirchhoff, Ann. d. Phys. (2), **104**, 612 (1882)

<sup>2)</sup> Rankine, Phil. Mag. (4), **81**, 200 (1866)

<sup>3)</sup> Dupré, Théorie mécanique de la chaleur, p. 96, Paris 1869.

<sup>4)</sup> H. Heitz, Ann. d. Phys. (3), **17**, 177 (1882)

$$\log^{10} p = A - \frac{B}{T} - C \log^{10} T, \quad (277)$$

in der  $A$ ,  $B$  und  $C$  Konstanten sind Gl (277) geht aus Gl (276) durch Vernachlässigung der höheren Glieder mit  $T$  hervor

Die Gl (277) ist u a von P Juliusburger<sup>1)</sup> an den experimentell beobachteten Dampfdruckkurven von 110 Substanzen geprüft worden Die Brauchbarkeit von Gl (277) kann man aus der folgenden Tab 80 ersehen, in der die Zahlenwerte der Konstanten für eine Reihe von Substanzen in den drei ersten Kolonnen, die maximale Differenz zwischen den berechneten und den beobachteten Werten von  $p$  in Prozenten der beobachteten Werte in der vierten Kolonne und endlich die Temperaturintervalle der Prüfungsgebiete in der fünften Kolonne verzeichnet sind<sup>2)</sup>

Tabelle 80

	$A$	$B$	$C$	Maximale Differenz in Prozenten der beobachteten Werte von $p$	Temperaturintervall (absolute Temperatur)
1 Chlor	4,90847	393,8	-0,87099	+ 7,5	185—419
2 Sauerstoff	8,54595	318,7	-1,40655	+ 18	61—154
3 Schwefelkohlenstoff	8,07419	1182,4	0,22161	- 11	259—346
4 Wasser	9,80027	21118,2	0,28771	- 3,0	178—698
5 Zinnchlorid	17,57923	2416,7	3,27692	+ 3,74	286—592
6 Methylalkohol	16,14828	2327,8	2,52151	+ 1,26	279—518
7 Äthylalkohol	14,12550	2292,2	1,84465	- 2,7	362—516
8 Propylalkohol	81,37357	3471,4	7,44584	- 2,5	290—527
9 Äthyläther	20,70084	2098,7	4,44974	+ 9,2	245—465
10 Essigsäure	4,69310	1769,9	1,05280	- 0,88	423—593
11 Tetrachlorkohlenstoff	11,10019	1789,7	1,22295	- 2,7	311—516
12 Benzol	13,79233	1998,3	2,66721	- 2,7	273—461
13 Fluorbenzol	14,89003	2101,0	2,40856	+ 3,0	260—519
14 Chlorbenzol	18,72901	2589,6	3,69211	+ 2,5	283—543
15 Brombenzol	21,24194	2881,1	4,42234	+ 2,2	301—543
16 Jodbenzol	22,58757	3168,7	4,77972	+ 1,97	302—543
17 Methan	7,61854	455,6	0,27226	+ 4,9	71—192

<sup>1)</sup> P Juliusburger, Ann d Phys (4), 3, 618 (1900)

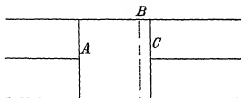
<sup>2)</sup> Betreffs der experimentellen Prüfung von Gl (277) siehe noch weiter Bertrand, Thermodynamique, p 157, Paris 1887 und C Baus, Phil Mag (5), 29, 141 (1890) Ueber die große Zahl von empirischen Dampfdruckformeln vgl O D Chwolson, Lehrb d Phys Bd III, S 730 f und Winkelmanns Handbuch d Physik. 2 Aufl, Bd III, S 949

## 2 Abhängigkeit der Dampfspannung vom Druck

Die Dampfspannung einer Flüssigkeit variiert bei konstanter Temperatur auch etwas mit dem Druck, unter dem die Flüssigkeit steht. Hat man eine Flüssigkeit, die an einen geschlossenen leeren Raum grenzt, so ist der Dampfdruck einzig und allein durch die Temperatur gegeben, ist aber in dem an die Flüssigkeit grenzenden Raum ein indifferentes Gas zugegen, welches einen Druck  $P$  auf die Flüssigkeit ausübt, so variiert der Dampfdruck  $p$  der Flüssigkeit auch bei konstanter Temperatur etwas mit  $P$ , wie folgende thermodynamische Überlegung zeigt<sup>1)</sup>

Wir denken uns 1 Mol einer Flüssigkeit unter dem Drucke  $P$  bei der im folgenden konstanten Temperatur  $T$  in einem Zylinder (Fig. 246)

Fig. 246



eingeschlossen, dessen eine Wandung bei  $A$  ein beweglicher Stempelkolben sei, während die andere Wandung  $B$  durch eine sogenannte semipermeable Membran gebildet sei. Diese Membran  $B$  habe die Eigenschaft, für die den Raum  $AB$  völlig erfüllende Flüssigkeit ganzlich undurchlässig zu sein, dagegen den Flüssigkeitsdampf hindurchzulassen. Wir werden später sehen, daß eine große Zahl von semipermeablen Membranen verwirklicht werden kann, so daß wir jetzt unbesorgt mit einer solchen Membran im Gedanken experimentieren können. Jenseits der Membran  $B$  befindet sich ein zweiter verschiebbarer Stempelkolben  $C$ , der zu Beginn des jetzt zu schildernden isothermen Kreisprozesses unmittelbar an  $B$  anhegt. Wir lassen nun  $dm$ -Mole der Flüssigkeit isotherm und reversibel verdampfen. Die hierbei mit der Außenwelt ausgetauschte Arbeit ist gegeben<sup>2)</sup> durch

$$A_1 = p v dm - P V dm,$$

wenn  $p$  der Dampfdruck der Flüssigkeit, der unter den Versuchsbedingungen auf dem Stempel  $C$  lastet, und  $P$  der auf der Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Schüller, Ann. d. Phys. (3), 53, 396 (1894); H. L. Callendar, ZS. f. phys. Chem. 63, 645 (1908); vgl. auch O. Sackur, Thermochemie und Thermodynamik, S. 164.

<sup>2)</sup> Egoritzches Vorzeichensystem.

bzw dem Stempel  $A$  lastende äußere Druck, endlich  $v$  das Molekulavolumen des gesättigten Dampfes und  $V$  das der Flüssigkeit ist. Bei dieser Verdampfung muß der Stempel  $A$  etwas nach rechts verschoben werden, während der Dampf den Stempel  $C$  nach der gleichen Richtung bewegt. Sodann erhöhen wir den Druck  $P$ , der auf der Flüssigkeit lastet, auf  $P'$ , wodurch der zugehörige Dampfdruck in  $p'$  sich verändert. Zur Vermeidung von Kondensation oder Verdampfung werde das Volumen der  $dm$ -Dampfmenge gleichzeitig geändert, bis der Druck des Dampfes  $p'$  beträgt. Die bei dieser Zustandsänderung ausgetauschte Arbeit ist gegeben durch

$$A_2 = \int_p^{p'} dv \, dm + \int_p^{p'} P d(V - V dm)$$

Es können bei beiden Integralen die gleichen Integrationsgrenzen genommen werden, da zu jedem  $p$ -Wert ein ganz bestimmter Wert von  $P$  gehört. Nach Aenderung der Drucke in  $P'$  und  $p'$  werden nun die  $dm$ -Mole Dampf kondensiert, wobei die ausgetauschte Arbeit

$$A_3 = P' V' dm - p' v' dm$$

beträgt. Nunmehr ist nur Flüssigkeit und kein Dampf vorhanden. Der Stempel  $C$  lehnt unmittelbar an  $B$ . Zum Schluß wird endlich noch der auf der Flüssigkeit lastende Druck  $P'$  in  $P$  eingeßigt, womit der Anfangszustand wieder erreicht ist. Hierbei wird die Arbeit

$$A_4 = \int_{p'}^p P \, dV$$

ausgetauscht. Nun muß aber bei jedem isothermen und reversiblen Kreisprozeß die ausgetauschte Arbeit in Summa gleich Null sein (S. 112). Es gilt somit

$$\begin{aligned} A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 &= p v dm - P' V' dm + \int_p^{p'} p dv dm + \\ &+ \int_p^{p'} P d(V - V dm) - p' v' dm + P' V' dm + \int_{p'}^p P dV = 0 \end{aligned}$$

Es muß aber auch gelten

$$p' v' - p v = \int_p^{p'} p dv + \int_p^{p'} v dp,$$

da sich ja die Aenderung des Produktes  $p v$  ergibt nach

$$(p + dp)(v + dv) - p v = v dp + p dv + dv dp,$$

wo das letzte Produkt zu vernachlässigen ist. Dividiert man die Gleichung für  $A$  noch durch  $dm$ , so erhält man

$$-\int_p^p v dp - PV - \int_p^p P dV + P' V' = 0$$

Beachtet man weiter, daß analog, wie früher, gilt

$$P' V' - PV = \int_p^p P dV + \int_p^{p'} V dP,$$

so wird weiter

$$\int_p^p V dP = \int_p^p v dp$$

bzw. mit Weglassung der Integrale

$$\frac{dP}{dP} = \frac{V}{v} \quad (278)$$

Die Gl. (278) sagt also aus, daß die Steigerung des Dampfdruckes einer Flüssigkeit pro Einheit der äußeren Drucksteigerung gleich dem Verhältnis der Molekulavolumina von Flüssigkeit und Dampf unter dem Druck  $P$ , bzw.  $p$  ist. Die Änderung von  $p$  ist aber im allgemeinen sehr klein, da bei genügender Entfernung vom kritischen Punkt  $v$  viel größer als  $V$  ist. Gilt für den Dampf die Gasgleichung und integriert man Gl. (278) zwischen zwei Drücken  $P_1$  und  $P_2$ , so bekommt man

$$\int_{P_1}^P \frac{dP}{dP} dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{V}{RT} dP \quad \text{bzw.} \quad \int_{P_1}^{P_2} \frac{d \ln p}{dP} dP = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

Nehmen wir  $V$  zwischen  $P_1$  und  $P_2$  als nur sehr wenig variabel an,<sup>1)</sup> so bekommen wir

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{V}{2,3 RT} (P_2 - P_1) \quad (279)$$

Nach O. Sackur<sup>2)</sup> berechnet sich aus dem Druck  $p_1 = 4,579$  mm des Wassers im Vakuum ( $P_1 = 0$ , statische Messung) bei  $0^\circ \text{C}$  für den Druck  $P_2 = 1$  Atm<sup>2)</sup> der Wert

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{0,018}{2,3 \cdot 22,4} \cdot 1 = 0,00035,$$

wo  $V = 0,0181$  das Molvolumen des flüssigen Wassers ist. Somit wird weiter  $p_2 = 1,001$ ,  $p_1 = 4,583$  mm.

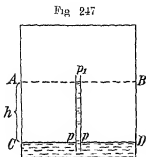
Man sieht, daß der Druckeinfluß nur sehr klein ist, daß er aber nach Gl. (279) mit sinkender Temperatur wächst.

<sup>1)</sup> O. Sackur, Thermochemie und Thermodynamik S. 165.

<sup>2)</sup> Der Druck  $P_2$  ist / B durch Luft ausgeübt zu denken.

### 3 Abhängigkeit der Dampfspannung von der Oberflächenkrümmung

W Thomson (Lord Kelvin)<sup>1)</sup> hat gezeigt, daß bei konstanter Temperatur die Dampfspannung einer Flüssigkeit von ihrer Oberflächenkrümmung abhängig ist, daß sie also an einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche eine andere als an einer konvexen oder konkaven ist. Man erkennt dies leicht durch eine einfache Uebersetzung an Hand von Fig 247



In einem nach außen abgeschlossenen evakuierten Raum befindet sich eine Flüssigkeitsschicht, in welche ein Kapillarrohr taucht, das infolge der Oberflächenspannung die Flüssigkeit bis zu einer gewissen Steighöhe  $h$  aufsteigen läßt. Das Flüssigkeitsniveau außerhalb des Kapillarrohrs sei  $CD$ , das in dem Kapillarrohr  $AB$ . Der ganze Raum von Fig 247 ist mit gesättigtem Dampf der Flüssigkeit angefüllt. Sein Druck muß natürlich infolge der Eigenschaften des Dampfes mit der Höhe etwas variieren. Ist der Druck des Dampfes unmittelbar über der ebenen Flüssigkeitsoberfläche  $p$ , so darf er in der Fläche  $AB$  außerhalb der Kapillare nur mehr  $p_1$  sein, wobei die Gleichung

$$p_1 + h\delta = p \quad (280)$$

gilt, in der  $\delta$  die durchschnittliche Dichte des gesättigten Dampfes ist. Der Druck des Dampfes gerade über der konkaven Flüssigkeitsoberfläche in der Kapillare muß, wie sich leicht zeigen läßt, ebenfalls gleich  $p_1$  sein. Es würde sonst ein Perpetuum mobile konstruierbar sein. Ware nämlich der Druck über der Flüssigkeitsoberfläche  $AB$  größer als  $p_1$ , so würde andauernd Flüssigkeit daselbst verdampfen, nach außen diffundieren, daselbst niedersinken und sich über  $CD$  kondensieren. Die Flüssigkeit würde durch die Oberflächenspannung wieder in der Kapillare hochgehoben werden, daselbst verdampfen usw. Man hatte auf diese Weise, wie erwähnt, ein Perpetuum mobile, aus dem man andauernd Arbeit gewinnen könnte. Der Druck des Dampfes über der Flüssigkeitsoberfläche  $AB$  darf aber auch nicht kleiner als  $p_1$  sein, sonst würde das Wasser sich einfach in einem entgegengesetzten Kreislauf bewegen, indem es sich bei  $AB$  kondensierte und bei  $CD$  verdampfte. Gleichgewicht ist nur vorhanden, wenn der Dampfdruck über  $AB$  in der Kapillare gleich  $p_1$  ist. Für  $p_1$  bekommen wir neben Gl (280) noch leicht eine zweite Gleichung, wenn wir bedenken, daß

<sup>1)</sup> W Thomson, Phil Mag (4) 42, 448 (1871)

der Flüssigkeitsdruck in der Ebene  $CD$  innerhalb und außerhalb der Kapillaren nach den Gesetzen der Hydrostatik gleich sein muß. Nun lastet auf  $CD$  außerhalb der Druck  $p$ , innerhalb aber der Druck  $p_1$ , vermehrt um die Schwere der Flüssigkeitssäule  $h\bar{d}$ , wo  $\bar{d}$  die Dichte der Flüssigkeit ist, vermindert endlich um den durch die Oberflächenspannung ausgeübten Zug  $\sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$  [siehe Gl (259)]. Es gilt somit

$$p = p_1 + h\bar{d} + \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (281)$$

wenn man bei einer konkaven Flüssigkeitsoberfläche die Krümmungsradien negativ nimmt. Setzt man in die letzte Gleichung den Wert von  $h$  aus Gl (280) ein, so erhält man

$$p = p_1 + \frac{(p - p_1)}{\bar{\delta}} \bar{d} + \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

bzw

$$p - p_1 = \frac{\sigma \bar{\delta}}{\bar{\delta} - \bar{d}} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

und somit endlich

$$p_1 = p + \frac{\sigma \bar{\delta}}{\bar{d} - \bar{\delta}} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (282)$$

Aus dieser Gleichung ist zu ersehen, daß der Dampfdruck einer Flüssigkeit über einer konkaven Oberfläche kleiner, über einer konvexen Oberfläche größer als über einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche ist. Hat man es mit einem Flüssigkeitstropfen zu tun, so geht die Formel (282) über in

$$p_1 = p + \frac{2\sigma \bar{\delta}}{\bar{d} - R}, \quad (283)$$

wenn man die Größe  $\bar{\delta}$  neben  $\bar{d}$  vernachlässigen darf. Setzt man hierin für ein Wassertropfchen mit O. D. Chwolson<sup>1)</sup> bei mittlerer Temperatur  $\sigma = 76$  mg pro Millimeter,  $\bar{\delta} = 0,000017$ ,  $\bar{d} = 1$ , so wird aus Gl (283)

$$p_1 - p = \frac{0,00026}{R}$$

Drückt man hierin  $R$  in Millimetern aus, so bekommt man den Ueberschuß des Dampfdruckes des Tropfchens über den der ebenen Flüssigkeitsoberfläche in Millimetern einer Wassertsäule. Man sieht, daß nur für sehr kleine Tropfchen (sehr kleine Werte von  $R$ ) der Unterschied nennenswert wird. Ist z. B.  $R = 2,6 \cdot 10^{-8}$  mm, so wird die Differenz

<sup>1)</sup> O. D. Chwolson, Lehrbuch der Physik, Bd III, S. 744

erst  $10^{-1}$  mm Wassersäule oder ca  $7 \cdot 10^{-3}$  mm Hg-Säule. Bei  $0^\circ$  wurde dies erst 1,5 % des Wasserdampfdruckes an einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche ausmachen.

Jedenfalls genügt aber die Erhöhung des Dampfdruckes durch konvexe Krümmung der Oberfläche<sup>1)</sup>, um kleine Flüssigkeitstropfchen, die sich im gleichen Raum neben größeren befinden, instabil zu machen. Durch ihre vergrößerte Dampfspannung müssen sie zu den größeren Tropfen hinüberdestillieren und sich daselbst kondensieren. Es vergrößern sich die großen Tropfen auf Kosten der kleineren, welche verschwinden. Von unserem jetzigen Standpunkt läßt sich auch qualitativ die Rolle der Staubkeime bei der Auslösung der Uebersättigung eines Dampfes erklären. Ist ein Dampf ein wenig übersättigt, so bilden sich die Flüssigkeitstropfchen nur sehr schwer. Dies dürfte durch den hohen Dampfdruck erklärlich sein, den kleine Flüssigkeitstropfchen sehr starker Krümmung besitzen und der bei einer bestimmten Kleinheit der Tropfchen den Druck des übersättigten Dampfes übersteigt. Die kleinen Tropfchen können sich also nicht bilden. Hat man aber Staubkeime, die wir uns wohl als Kugeln mit nur mehr relativ kleiner Krümmung denken können, und werden diese von einer Flüssigkeitshaut überzogen, so ist dieser relativ große Flüssigkeitstropfen genügend stabil und kann weiter wachsen. Ist der Dampf sehr stark übersättigt, so kann man sich die auch ohne Staubkeime eintretende Auslösung der Uebersättigung dadurch erklären, daß zufällig hier und da so viele Dampfmodule an einem Ort zusammentreffen, daß sie schon eine stabile Flüssigkeitskugel mit nicht mehr zu kleinem Krümmungsradius bilden. — Andererseits kann man sich auch die Wirkung der Staubkeime auf die Auslösung der Ueberhitzung einer Flüssigkeit klarmachen. Hat man in einer Flüssigkeit Luftblasen, so verdampft die Flüssigkeit in diese, doch ist ihre Dampfspannung an der konkaven, die Luftblase umgebenden Oberfläche kleiner als an ihrer ebenen Oberfläche. Sollen sich, ohne daß Luft in der Flüssigkeit vorhanden ist, kleine Dampfblasen bilden, so ist dies spontan schwer möglich, da der Dampfdruck der Flüssigkeit an eben entstehenden ganz kleinen Dampfblasen infolge ihrer starken Krümmung nur außerordentlich gering ist und daher diese Dampfblasen kaum wachsen können. Sind aber Staubkeime vorhanden, so bilden sich gleich, analog dem früher Gesagten, größere Blasen, in die die Flüssigkeit infolge ihrer kleinen Krümmung leicht hineinverdampfen kann. Sind keine Staubkeime vorhanden, so wird erst eine starke Ueberhitzung spontan ausgelöst. Wir können uns dann

<sup>1)</sup> Da eine konvexe Oberflächenkrümmung den Druck auf die Flüssigkeit erhöht, so stimmt die Erhöhung der Dampfspannung durch diese Krümmung mit den Ergebnissen des vorigen Abschnittes (§ 691) überein.



vielleicht denken, daß sich zufällig genügend große Dichteunterschiede in der Flüssigkeit herstellen, bzw. genügend große Dampfblasen durch geeignete Molekülkonstellationen bilden, welche dann, durch Verdampfen der Flüssigkeit in sie hinein, wachsen und zu Flüssigkeitsoberfläche aufsteigen können

## 9. Bestimmung der kritischen Daten

Wir kehren nun nochmals zu den Erscheinungen zurück, von denen wir bei Beginn der Besprechung des flüssigen Aggregatzustandes ausgegangen waren, nämlich zu den kritischen, und wollen jetzt noch die experimentellen Methoden zur Bestimmung der kritischen Daten etwas näher ins Auge fassen. Es ist von vorneherein zu betonen, daß die Zahl der kritischen Daten, welche mit den verschiedenen Methoden bestimmbar sind, nicht bei allen Methoden die gleiche ist. Einige Methoden gestatten die gleichzeitige Bestimmung aller drei kritischen Konstanten, der kritischen Temperatur  $\vartheta_0$ , des kritischen Druckes  $\pi_0$  und des kritischen Volumens  $\varphi_0$ , andere wieder nur die gleichzeitige Bestimmung zweier oder gar nur einer Konstanten<sup>1)</sup>

### a) Die Meniskushmethode

Die älteste Methode zur Bestimmung der kritischen Daten, die noch auf Cagniard de la Tour<sup>2)</sup> zurückgeht und auch heute noch am häufigsten angewendet wird, ist die Meniskushmethode. Sie beruht, wie uns bereits bekannt, darauf, daß im kritischen Punkt, d. h. in dem Zustande der untersuchten Substanz, der durch  $\vartheta_0$ ,  $\pi_0$ ,  $\varphi_0$  charakterisiert ist, der die flüssige und gasförmige Phase trennende Meniskus plötzlich verschwinden muß, gleichgültig an welcher Stelle des die Substanz umschließenden Gefäßes er sich auch vorher befunden hat. Die Ertotterung der Meniskushmethode ist am besten nach zwei Gesichtspunkten vorzunehmen, je nachdem, ob man mit geschlossenen oder offenen Röhren operiert, in denen die Substanz beobachtet wird.

<sup>1)</sup> Als hauptsächlichste Literatur zu diesem Abschnitt sei genannt: E. Mathias, *Le point critique des corps purs*, Paris 1904 und Z. Klemensiewicz, *Kritische Größen in Stahls Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorgan. Chem.* Bd. III, 1, S. 193–238.

<sup>2)</sup> Cagniard de la Tour, *Ann. chim. phys.* (3), **21**, 127, 178 (1822), **22**, 140 (1823), **23**, 410 (1824).

### a) Geschlossene Röhren

Die Versuchsröhren, die hier für gewöhnlich in Frage kommen, haben etwa die in Fig 248 gezeichnete Gestalt<sup>1)</sup>

Sie bestehen meist aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas und haben beispielsweise eine Länge von ca 20 cm, eine lichte Weite von 1 cm und eine Wandstärke von 1 bis 2 mm. Man füllt sie teilweise z. B. durch Eintauchen der Kapillare in die entsprechende Flüssigkeit

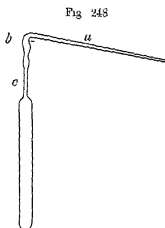


Fig 248

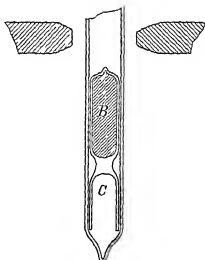


Fig 249

und abwechselndes Erwärmen und Abkühlen des Versuchsröhres, Abschneiden der Kapillare bei *b*, Anschließen an eine Quecksilberluftpumpe, Abkühlen des Versuchsröhres in flüssiger Luft und Auspumpen des Röhres, wobei nur sehr wenig von der Flüssigkeit verdampft, sowie endlich durch Abschmelzen bei *c*. Eine sehr geeignete Vorrichtung, um die Röhren unter Vermeidung von Fremdgasen zu füllen, ist von F. B. Young<sup>2)</sup> angegeben worden. Es muß hier besonders betont werden, daß zur Messung der kritischen Konstanten die Substanzen sehr rein sein müssen, da durch Fremdgase die Erscheinungen bedeutend kompliziert werden<sup>3)</sup>. Es hat sich ferner als sehr wichtig

<sup>1)</sup> Siehe z. B. M. W. Traube u. F. L. Usher, ZS f. phys. Chem. 57, 365–381 (1907). Siehe auch K. H. Amagat, C. R., 114 (1892).

<sup>2)</sup> F. B. Young, Phil. Mag. (6), 20, 793 (1910). Siehe auch Z. Klemensiewicz, I. c. S. 213 sowie die Arbeiten von Bradley, Brown und Hale, Phys. Rev. 19, 209 (1904), 26, 479 (1908) und 27, 90 (1908).

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu die mit großer Sorgfalt bei J. Traube durchgeführte während der Drucklegung erschienene Arbeit von P. Heim, ZS f. phys. Chem. 86, 485 bis 426 (1914).

herausgestellt, daß die untersuchte Substanz während der Versuche gut durchgeleitet wird, weil sonst wohl definierte Resultate nicht zu erhalten sind.

Ein für geschlossene Röhren geeigneter, von F B Young, l c, konstruierter Rührer ist in Fig 249 abgebildet.

Er besteht aus einer Glasglocke *C* mit einem oberen gläsernen Hohlkörper *B*, der mit Eisendraht angefüllt ist. Durch einen außerhalb des Versuchsrohres befindlichen Hufeisenmagneten, dessen Pole das Versuchsrohr umklammern, kann der Rührer gehoben werden, bei Stromunterbrechung im Elektromagneten sinkt er infolge der Schwere wieder und bewirkt so die Rührung der Versuchssubstanz. Auch dadurch, daß man das vertikal stehende Versuchsrohr an einer horizontalen Achse, die rotieren kann, befestigt und in Rotation versetzt, wird Rührung erzielt. Gute Rührung ist deshalb unbedingt vonnöten, weil bei der kritischen Temperatur die Substanzen eine große Zähigkeit aufweisen, also nur eine langsame Diffusion stattfindet und somit die Einstellung der Gleichgewichtszustände lange auf sich warten läßt. Von besonderer Wichtigkeit ist ferner die Erzielung einer möglichst vollkommenen Temperaturgleichheit über die ganze Ausdehnung des Versuchsrohres. Man taucht zu diesem Zwecke die Versuchsrohre in geeignete Flüssigkeitsbäder<sup>1)</sup> oder in Dampfbäder<sup>2)</sup> ein.

Die wichtigste Bedingung jedoch, die zur Beobachtung der kritischen Daten bei der Menskusmethode in geschlossenen Röhren eingehalten werden muß, ist der richtige Füllungsgrad. Wir erkennen dies am leichtesten an Hand eines aus Fig 111 hervorgegangenen schematischen Diagramms (Fig 250 auf S 700), wie es für alle Substanzen typisch ist. Das Diagramm, das für 1 g Substanz gelten soll, stellt die zusammengehörigen *p-v*-Werte für die verschiedenen Isothermen des Systems dar, welches nur in dem von der Grenzkurve *AKB* umschlossenen Gebiet zweiphasig (flüssig und gasförmig), in jedem anderen Zustandspunkt aber einphasig ist. In dem von dem oberhalb *K* gelegenen Teile der kritischen Isotherme ( $\vartheta_c$ ) und *AK* umgrenzten Teil der Ebene ist nur die flüssige Phase, in dem oberhalb der kritischen Isotherme gelegenen Teil der Zustandsebene ist nur Gas, in dem zwischen dem unterhalb von *K* gelegenen Teil der kritischen Isotherme und *BK*

<sup>1)</sup> Siehe z B Centnerszwei, ZS f phys Chem **46**, 426 (1903) oder Gouy, J de phys (3), **6** 479 (1897).

<sup>2)</sup> Siehe z B V Jaquet und Waackel, J de chim phys **2** 66 (1904) oder F B Young, l c, ferner K Düncker, ZS f phys Chem **74** 612 (1910) oder F Beckmann, ib **79**, 568 (1912), für tiefe Temperaturen siehe z B Kamerlingh Onnes u E Mathias, Comm Lab of Phys Leiden Nr 117 (1911) für hohe Temperaturen siehe Th des Coudes, Leipz Ber **62**, 269 (1910).

gelegenen Ebenenteil ungesättigter Dampf vorhanden<sup>1)</sup> Wir haben nun für unseren vorliegenden Zweck zu beachten, daß der Zustand des einen Gramms Substanz in dem ganzen Gebiet außerhalb  $AKB$  durch Angabe der drei Zustandsdaten  $p$ ,  $v$  und  $\Theta$  völlig beschrieben ist, während durch Angabe dieser drei Zustandsdaten innerhalb des zweiphasigen Gebietes  $AKB$  der Zustand der Substanz zwar völlig gegeben, aber noch nicht völlig beschrieben ist. Wir müssen nämlich noch wissen, welcher Bruchteil der Substanz in der flüssigen und welcher in der

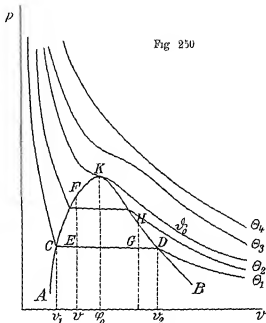


Fig 250

gasförmigen Phase ist. Nehmen wir z. B. die Isotherme der Temperatur  $\Theta_1$  an, deren horizontales Stück (Koexistenz zwischen gesättigtem Dampf und Flüssigkeit)  $CD$  sei. Das zugehörige spezifische Volumen der Flüssigkeit sei  $v_1$ , das des gesättigten Dampfes sei  $v_2$ .  $v_1$  und  $v_2$  sind also gleichzeitig auch die Volumina, die unser ganzes, aus 1 g bestehendes System bei der Temperatur  $\Theta_1$  einnimmt, wenn es eben ganz verflüssigt oder eben ganz verdampft ist. Wir betrachten aber jetzt einen solchen Zustand des Systems, in welchem das gesamte Systemvolumen den zum Punkt  $E$  gehörigen Wert  $v$  hat und fragen nun, welcher Bruchteil der Substanz in diesem Systemzustand flüssig und welcher gasförmig ist. Nennen wir  $x$  und  $y$  die Anzahl Gramme der Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Von dem vollkommen kontinuierlichen Uebergang der flüssigen Phase in die gasförmige und dampfförmige war schon die Rede und wird noch weiter unten die Rede sein.

und des Dampfes, so gelten, wie uns bereits bekannt (S 438), die Gleichungen

$$x + y = 1 \quad \text{und} \quad x v_1 + y v_2 = v$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgen für  $x$  und  $y$  die Werte

$$x = \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} \quad \text{und} \quad y = \frac{v - v_1}{v_2 - v_1}$$

Somit gilt die Proportion

$$x : y = v_2 - v : v - v_1 = ED : CE$$

Es verhält sich also die Menge der flüssigen Phase zu der der dampfförmigen wie der Abstand des das Systemvolumen markierenden Punktes  $E$  von dem die ganzliche Verdampfung anzeigenden Punkt  $D$  zu seinem Abstand von dem die ganzliche Verflüssigung angegebenden Punkt  $C$ . Mit anderen Worten verhalten sich die Substanzmengen in den beiden Phasen wie die Teile, in welche der Volumpunkt  $E$  den horizontalen Teil der Isotherme teilt. Von den Substanzmengen  $x$  und  $y$  der beiden Phasen kommt man zu ihren Volumina und somit zur Lage des sie trennenden Meniskus erst durch Multiplikation von  $x$  mit  $v_1$  und von  $y$  mit  $v_2$ . Für die Volumina der flüssigen und gesättigt dampfförmigen Phase gelten somit die Gleichungen

$$x v_1 = v_{fl} = \frac{(v_2 - v) v_1}{v_2 - v_1} \quad \text{und} \quad y v_2 = v_D = \frac{(v - v_1) v_2}{v_2 - v_1}$$

Wenn wir nun nach der Meniskushmethode die kritischen Daten in geschlossenen Röhren beobachten wollen, so verfügen wir von vornherein über die Substanzmenge und ihr Volumen  $v$ , das während des ganzen Versuches, wenn wir von der geringfügigen Ausdehnung des Gefäßes durch Erwärmung absehen, konstant bleibt. Wir wollen nun annehmen, daß wir genau mit 1 Gramm Substanz operieren und dieses in ein beliebiges Volumen  $v$ , z. B. das durch den Punkt  $E$  repräsentierte einschließen. Erwärmen wir dann das geschlossene Rohr, so bewegen wir uns auf einer zur Ordinatenachse parallelen Geraden aufwärts, indem wir immer höhere Isothermen schneiden. Bei unserer Ausgangstemperatur  $\theta_1$  waren beide Phasen vorhanden, doch schwindet mit Erwärmung die Dampfphase immer mehr, der die beiden Phasen begrenzende Meniskus wandert immer höher, bis bei Punkt  $F$  die Grenzkurve noch vor Erreichung der kritischen Temperatur geschnitten wird. In Punkt  $F$  ist die gesamte Substanz flüssig, der Meniskus erreicht eben die obere Spitze der Rohre. Erhitzen wir bis zur kritischen Temperatur und weiter, so können wir kein Verschwinden des Meniskus mehr beobachten, die kritischen Erscheinungen sind wegen unrichtigen Füllungsgrades nicht zu sehen. Nehmen wir für unser Gramm Substanz ein anderes Volumen (größeres

geschlossenes Rohr), wie es z. B. dem Punkt  $G$  entspricht, und es warmen jetzt isochor, so wird die Menge des Dampfes immer größer, der Meniskus wandert immer tiefer im Rohr hinab, bis beim Punkt  $H$  die Grenzkurve erreicht ist. Hier ist nur mehr Dampf vorhanden, der Meniskus verschwindet eben am unteren Ende des Rohres. Erhitzen wir weiter bis zur kritischen Temperatur und darüber hinaus, so werden wir keine kritischen Erscheinungen beobachten können. Nur wenn wir das 1 g Substanz gerade in ein Rohr vom kritischen Volumen  $\varphi_0$  einschließen, werden bei der Erhitzung beide Phasen bis zum kritischen Punkt erhalten bleiben. Da nun weiter der Volumpunkt  $\varphi_0$  den horizontalen Teil der Isotherme um so genauer halbiert, je näher man an die kritische Isotherme herankommt, so erkennt man, daß bei dieser Annäherung auch die Substanzmengen beider Phasen immer gleich werden. Da ferner bei Annäherung an den kritischen Punkt  $K$  die spezifischen Volumina  $v_1$  und  $v_2$  der beiden Phasen immer mehr einander gleich werden, so erkennt man nach den auf S. 701 gegebenen Gleichungen auch, daß die Volumina der beiden Phasen bei Annäherung an den kritischen Punkt einander gleich werden müssen, daß also bei Passieren von  $K$  der Meniskus in der Mitte des Rohres verschwinden wird. Wir kommen also nach der reinen Kontinuitätstheorie von Andrews zu der Schlussfolgerung, daß nur, wenn bei der Füllung des Versuchsrohres das kritische Volumen  $\varphi_0$  genau getroffen wird, das Verschwinden des Meniskus in der Mitte des Rohres bei der kritischen Temperatur, sonst aber nur am oberen oder unteren Ende vor Erreichung der kritischen Temperatur beobachtet werden kann.

Da nun aber erfahrungsgemäß das allmähliche Flach- und Undeutlichwerden und schließliche Verschwinden des Meniskus an irgendeiner Stelle zwischen den Rohrenden bei Erreichung der kritischen Temperatur auch beobachtet wird, wenn das kritische Volumen  $\varphi_0$  um mehrere Prozente zu beiden Seiten nicht getroffen wird, so erhält, daß die Andrews'sche Kontinuitätstheorie in ihrer einfachen Form die kritischen Erscheinungen nur lückenhaft beschreibt. Es hat nun G. Gouy<sup>1)</sup> z. B. im Falle der flüssigen  $\text{CO}_2$  gezeigt, daß die Erscheinungen völlig erklärt werden können, wenn man neben der Andrews'schen Theorie noch den Einfluß der Schwerkraft berücksichtigt. Es ist nämlich zu beachten, daß in einem überall gleichmäßig auf die kritische Temperatur geheizten Versuchsrohr, das eine annähernd richtige Füllung hat, dessen Zustand also durch irgendeinen Punkt auf der Isotherme  $\vartheta_0$  in nicht zu großer Entfernung von  $K$  gegeben sein sollte, der Druck kein einheitlicher, in allen Höhen des Versuchsrohres gleicher ist. Nennen wir die kritische

<sup>1)</sup> G. Gouy, C. R. 115, 720 (1892), 116, 1289 (1893).

Dichte  $\delta_0$ , die Höhe des Versuchsrohres  $h$ , so wird der Druck am unteren Ende des Versuchsrohres infolge der Schwere etwa um  $h\delta_0$  größer als oben sein. Wenn nun auch diese Druckvariation an und für sich geringfügig ist und bei tieferen Temperaturen keine großen Dichteunterschiede in den verschiedenen Höhen des Versuchsrohres herbeiführen würde, so ist dies bei der kritischen Temperatur in der Nähe des Punktes  $K$  (Fig. 250) von ganz anderen Folgen begleitet. Aus Fig. 111 und 250 ersieht man, daß die kritische Isotherme bei  $K$  einen Wendepunkt hat.

Es gilt also für den Punkt  $K$   $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$  und  $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$ , da die Tangente im Punkte  $K$  horizontal ist (Richtung des horizontalen Astes der Isothermen, durch deren Zusammenschüpfung  $K$  entsteht) und  $K$  ein Wendepunkt ist<sup>1)</sup>. In der Nähe des Punktes  $K$  ist also mit einer starken Änderung von  $v$  nur eine sehr kleine Änderung von  $p$  verknüpft. Die Substanz ist in der Nähe von  $K$  also sehr kompressibel, in  $K$  selbst hat die Kompressibilität  $K = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$  den Wert  $\infty$ . Die Folge dieses Umstandes ist, daß schon die relativ kleine Änderung des Druckes in den verschiedenen Niveaus des Versuchsrohres durch die Schwere eine starke Variation der Dichte zur Folge hat. Gouy hat z. B. folgende Tabelle (81) für  $\text{CO}_2$  berechnet, in deren erster Spalte

Tabelle 81

$h$ (mm)	$\frac{v - \varphi_0}{\varphi_0}$	$h$ (mm)	$\frac{v - \varphi_0}{\varphi_0}$
+ 37,88	+ 0,080	— 0,00193	— 0,001
12,50	0,020	0,0157	0,002
1,745	0,010	0,0596	0,003
0,229	0,005	0,295	0,005
0,0506	0,003	2,117	0,010
0,0171	0,002	18,46	0,02
0,00193	0,001	67,47	0,03
0	0,000		

die Abstände in Millimetern von der mit Null bezeichneten Höhe, in der das spezifische kritische Volumen  $\varphi_0$  vorhanden ist, verzeichnet sind, während in der zweiten die zugehörigen relativen Änderungen des spezifischen Volumens angegeben sind. Man sieht demnach, daß schon

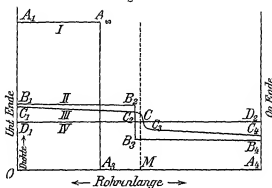
<sup>1)</sup> Siehe z. B. H. A. LORENTZ, Lehrbuch der Differential und Integralrechnung, 2. Aufl., S. 212.

1,7 mm über der Stelle des spezifischen kritischen Volumens ein um 1% größeres und 2,1 mm darunter ein um 1% kleineres vorhanden ist

Infolge des geschilderten Einflusses der Schwere wird bei genau richtiger Füllung der Versuchsrohre (Volumen der Rohre gleich dem kritischen Volumen der eingeschlossenen Substanzmenge) die Dichteverteilung der Substanz in den verschiedenen Rohrenniveaus bei verschiedenen Temperaturen nach den Rechnungen G. Gouys durch folgendes schematisches Diagramm (Fig 251) gegeben sein <sup>1)</sup>

Als Abszissen sind in Fig 251 die verschiedenen Rohrenniveaus, als Ordinaten die zugehörigen Dichten aufgetragen. Bei Zimmertemperatur

Fig 251



(Kurve I) ist  $\lambda$  B das untere Rohrendrittel ( $A_1$  bis  $A_2$ ) von der Flüssigkeit konstanter Dichte <sup>2)</sup> erfüllt, während der übrige Rohrenteil  $A_3 A_4$  mit Dampf außerordentlich kleiner Dichte erfüllt sei. Bei einer Temperatur, die nur wenige Grade unter der kritischen liegt (Kurve II), befindet sich der Meniskus fast in der Mitte, an seiner Stelle ( $B_2 B_3$ ) findet ein Dichtesprung statt. Jetzt ist schon sowohl in der flüssigen als dampfförmigen Phase eine geringe Dichteabnahme mit steigender Höhe bemerkbar. Geht man bis zur kritischen Temperatur (III), so findet noch immer ein ziemlich starker Dichteabfall in einer breiteren Zone  $C_2 C_1$  statt, die um die Mitte des Rohres herum liegt. Da die mittlere Dichte der Füllung, die von vornherein durch den Quotienten aus eingefüllter Substanzmenge und Rohrvolumen gegeben ist und die der kritischen Dichte gleich sein soll, durch einen Wert zwischen den Ordinaten zu  $C_2$  und  $C_1$  dargestellt sein muß, befindet sich eine zu einem Punkt der

<sup>1)</sup> Fig 251 nach Z. Klemensiewicz in Stahleis Handbuch, Bd III, 1, S. 197

<sup>2)</sup> In diesem Temperaturgebiet ist die Flüssigkeit nur sehr wenig kompressibel



Kurve III zwischen  $C_2$  und  $C_4$  gehörende Schicht genau im kritischen Zustand. Der Zustand der Substanzschicht ist ja völlig durch ihre Temperatur und Dichte (Substanzmenge an ihrem Orte dividiert durch das zugehörige Substanzvolumen) gegeben. Alle Substanzschichten unterhalb der kritischen haben größere Dichten als die kritische, alle darüber befindlichen kleinere. In diesem Falle der richtigen Füllung würde dann der Meniskus beim Ueberschreiten der kritischen Temperatur nahe der Rohrmitte verschwinden<sup>1)</sup>. Aber erst einige Grade über der kritischen Temperatur (bei IV) wird überall im ganzen Rohr die gleiche Dichte herrschen, die gleich dem Quotienten aus eingefüllter Substanzmenge und Rohrvolumen ist. Ist die Füllung des Rohres nicht die richtige gewesen, sondern die mittlere Dichte der Füllung größer, aber nicht sehr viel größer als die kritische, so wird gleichwohl an einer Stelle, die über der Mitte des Rohres liegt, bei der kritischen Temperatur die herrschende Dichte gleich der kritischen sein, also die betreffende Schicht sich im kritischen Zustand befinden. Dasselbst wird dann der Meniskus verschwinden. War die mittlere Dichte der Füllung kleiner als die kritische, so wird sich bei der kritischen Temperatur eine unter der Mitte gelegene Schicht im kritischen Zustand befinden und das Flachwerden und Verschwinden des Meniskus ebenda beobachtet werden. Auf diese Weise erklärt sich ungezwungen das Verschwinden des Meniskus bei der kritischen Temperatur auch an anderen Stellen innerhalb des Rohres als genau in der Mitte.

Eine andere Erklärung dafür, daß der Meniskus auch bei einer von der richtigen Füllung des Versuchsrohres nach beiden Seiten um einige Prozente abweichenden Füllung nicht an den beiden Enden des Rohres, sondern irgendwo innerhalb desselben verschwindet, ist von Stoletow<sup>2)</sup> gegeben worden. Diese Erklärung sieht von einer Verschiedenheit der Dichten in dem Versuchsrohr infolge der Schwere völlig ab und konnte etwa in solchen Fällen, wo diese Dichteunterschiede nur geringfügige sind, zur Erklärung herangezogen werden. Stoletow zieht nun die Tatsache zur Erklärung heran, daß von einem gewissen, kleinen Dichteunterschied, also auch von einem gewissen Unterschied der Brechungsexponenten der flüssigen und dampfförmigen Phase ab kein Meniskus wegen Unempfindlichkeit des Auges mehr wahrgenommen werden kann. Bei einer Temperatur  $\Theta_1$ , die in ziemlich großer Nähe der kritischen Temperatur  $\Theta_c$  liegen wird, sei der Unterschied in der Dichte

<sup>1)</sup> Nur bei vollkommen symmetrischem Verlauf von Kurve III wurde bei richtiger Füllung der Meniskus genau in der Rohrmitte verschwinden.

<sup>2)</sup> Stoletow, Phys. Revue 2, 44 (1892), siehe jedoch die gegen die Stoletowsche Hypothese sprechende Arbeit von P. Hein, ZS f. phys. Chem. 86, 335 bis 426 (1914), die während der Drucklegung erschienen.



bzw das kritische Volumen  $\varphi_0$  angenähert berechnen<sup>1)</sup>, während der kritische Druck  $\pi_0$  unbestimmt bleibt

Betreffs einer Reihe von Autoren, die die Erklärung der kritischen Erscheinungen in anderer Weise als hier angeführt gegeben wissen wollen (s w u), sei auf E Mathias<sup>2)</sup> und insbesondere J P Kuenen<sup>3)</sup> verwiesen. Auf die in der Nähe des kritischen Punktes auftretenden wichtigen Opaleszenzerscheinungen werden wir im zweiten Buch zu sprechen kommen

### b) Offene Röhren

Die Meniskushmethode kann ebenso wie in geschlossenen Röhren auch in einseitig offenen, durch Temperaturbäder geheizten Röhren zur Bestimmung der kritischen Daten Verwendung finden. Hierbei wird die zu untersuchende Substanz durch Quecksilber in regulierbarer Weise nach außen abgeschlossen. Je nach dem Stand des Quecksilbers in der Versuchsröhre ist das Volumen ein verschiedenes. Geeignete, hierbei gehörende Apparaturen für die Meniskushmethode sind die von Th Andrews (Fig 110), die von W Ramsay und S Young (Fig 124) und die von L Caillietet (Fig 115). Man füllt bei allen diesen Apparaten in die kalibrierte Versuchsröhre eine bekannte Menge flüssiger Substanz ein und heizt sie vermöge des Temperaturbades allmählich bis zur kritischen Temperatur hinauf. Gleichzeitig reguliert man den Versuchsdruck so, daß der Meniskus stets in der Mitte des von der Versuchssubstanz eingenommenen Volumens bleibt. Die Temperatur, bei welcher der Meniskus verschwindet, ist die kritische Temperatur, der zugehörige am Manometer abgelesene Druck der kritische, endlich das Volumen, bei dem der Meniskus in der Mitte verschwindet, das kritische

<sup>1)</sup> Siehe auch M Centnerszwei, ZS f phys Chem 40, 427 (1903) und 49, 199 (1904)

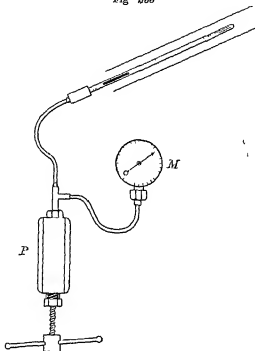
<sup>2)</sup> E Mathias, Le point critique des corps purs, Paris 1904

<sup>3)</sup> J P Kuenen, Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie (Heft 20 der Sammlung Die Wissenschaft), S 40—56, Braunschweig, F Vieweg u Sohn 1907. Von Autoren, die nicht auf dem Boden der Andrews'schen Theorie stehen, seien genannt P de Heen, Bull Acad Roy Belg (3), 24, 96, 268 (1892), Phil Mag (5), 37, 424 (1894), A Battelli, Phil Mag (7), 38, 245 (1894), Fürst B Galitzine, Ann d Phys (3), 50, 521 (1893), und insbesondere J Traube, Ann d Phys (4) 8, 267 (1902), ZS f anorg Chem 38, 393—409 (1904), G Teichner, ib 13, 795, 620 (1904), von Verfechtern der Andrews'schen Theorie J P Kuenen, Comm Lab of Phys Leiden, Nr 8 (1893), 11 (1894), 17 (1895), W Ramsay u S Young, Phil Mag (5), 37, 215, 503 (1894), W Ramsay, ZS f phys Chem 14, 486 (1894), P Villard, Ann chim phys (7), 10, 387 (1897), H Kamerlingh Onnes, ib 68 (1901), H Kamerlingh Onnes u G H Fabius, ib 98 (1907), J E Verschaffelt, ib Suppl 10 (1904) und F B Young, Phil Mag (6), 20, 793 (1910), E Cadeso, J chim phys 10, 470 f (1912)

Eine sehr einfache und geistreiche Meniskusmethode, um den kritischen Druck einer Substanz ohne die beiden anderen kritischen Daten zu bestimmen, stammt von M. Altschul<sup>1)</sup> und ist durch Fig. 253 veranschaulicht.

Der Apparat besteht aus einer mit Paraffinöl vollständig gefüllten Schraubenpumpe *P*, an die sich zwei Kupferkapillaren schließen, von denen eine zu dem Manometer *M*, die zweite zu dem gläsernen Versuchsrohr führt. Dieses ist 30 cm lang, 1 mm weit, starkwandig und

Fig. 253



durch ein aufgekittetes Metallstück mit dem übrigen Apparat verbunden. Das Versuchsrohr ist auf eine Strecke von 15 cm mit der Flüssigkeit, auf weitere 10 cm mit Quecksilber gefüllt, während an dieses sich unmittelbar das Paraffinöl schließt. Das Versuchsrohr ist von einem 1—2 cm weiten, dünnwandigen Heizrohr umgeben. Man gibt nun in dem Apparat vermöge der Schraube einen Druck, der vermutlich etwas unter dem kritischen Druck liegt. Sodann heizt man die obersten 5—7 cm des Versuchsrohres beliebig über die kritische Tem-

<sup>1)</sup> M. Altschul, *ZS f phys Chem* **11**, 577 (1893), Ph. A. Guye u. E. Mallet, *Arch sc phys et nat* (4), **18**, 30, 129, 274, 462 (1902). Siehe auch Ostwald-Luthers Druckes, *Physik chemische Messungen*, 3. Aufl., S. 227.

peratur an, wobei sich in dem oberen Teil der Rohre Dampf bildet, während das untere Ende der Rohre kalt bleibt, also ein Temperaturgefälle langs des Rohres sich einstellt, das aber nicht bekannt zu sein braucht. An irgendeiner Stelle der Rohre wird sich auch ein Flüssigkeit und Dampf trennender, Meniskus vorfinden. Man erhöht nun allmählich den Druck bis zum Verschwinden des Meniskus. Der Druck, bei dem dies eintritt, ist der kritische Druck. Man sieht dies leicht, wenn man sich fragt, an welcher Stelle des Rohres sich der Meniskus einstellen wird. Da an der Meniskusstelle die Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampf im Gleichgewicht steht, so muß der Meniskus an der Rohrstelle auftreten, wo diejenige Temperatur herrscht, bei welcher der Dampfdruck gleich dem durch die Schraubenpumpe gegebenen Versuchsdruck ist. Bei den tieferen Stellen des Versuchsrohres, wo tiefere Temperaturen herrschen, muß bei dem Versuchsdruck alles flüssig sein, bei den höheren Rohrstellen, wo höhere Temperaturen vorhanden sind, ist alles dampfförmig. Erhöht man den Druck, so wandert der Meniskus nach aufwärts zu Stellen höherer Temperatur. Wird der Versuchsdruck bis zum kritischen Wert erhöht, so rückt der Meniskus bis an die Rohrstelle, wo die kritische Temperatur herrscht. Bei weiterer Erhöhung des Druckes über den kritischen hinaus verschwindet der Meniskus. Man sieht, daß die notwendige Voraussetzung dieser Methode die ist, daß die Temperatur am oberen Rohrende die kritische Temperatur übersteigt. Kritische Temperatur und kritisches Volumen lassen sich mit dieser Apparatur natürlich nicht bestimmen. Ein Vorteil der Methode ist der, daß man das abschließende Quecksilber nicht zu erhitzen braucht, was bei Quecksilber angreifenden Substanzen wichtig ist.

β) Methode der orthobaren Dichten von Flüssigkeit und Dampf  
(E Mathias<sup>1)</sup> und E H Amagat<sup>2)</sup>)

Eine weitere, uns ebenfalls bereits bekannte Methode zur Bestimmung von kritischen Konstanten besteht darin, zu einer bis zur kritischen Temperatur aufsteigenden Reihe von Temperaturpunkten die Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf zu bestimmen und in ein Temperaturdichtendiagramm einzutragen. Man erhält dann Kurven von dem in Fig 130 dargestellten Typ. Die Dichtewerte beider im Gleichgewicht stehender Phasen nähern sich bei Annäherung an die kritische Temperatur immer mehr. Man braucht die Dichtewerte nur bis in die Nähe der kritischen Temperatur aufzunehmen, da man den letzten steil

<sup>1)</sup> E Mathias, Ann Toulouse, 5 1—24 (1891), 6, 1—31 (1892), I de phys (3), 2, 5—22 (1893)

<sup>2)</sup> E H Amagat, C R 114, 1098 (1892), J de phys (3), 1, 292 (1892)

abfallenden Kurventeil mit genügender Sicherheit zeichnerisch ergänzen kann. Wie wir bereits wissen, liegen nach Cailletet und Mathias die arithmetischen Mittelwerte der beiden Phasendichten für die einzelnen Temperaturpunkte, wenn man nicht allzu weit von der kritischen Temperatur entfernte heranzieht<sup>1)</sup>, auf einer geraden Linie. Ihr Schnittpunkt mit der Dichtekurve gibt in sehr genauer Weise die kritische Dichte  $\delta_0$  und die kritische Temperatur der untersuchten Substanz an. Wir haben bereits S. 473 die zur Bestimmung der orthobaren Dichten geeigneten Apparate von W. Ramsay und S. Young<sup>2)</sup> (Fig. 124–128), G. Ter-Gaizarian<sup>3)</sup> und E. Mathias und H. Kamerlingh-Onnes<sup>4)</sup> (Fig. 131) kennen gelernt.

### 7) Isothermenmethode

Man kann die kritischen Daten einer Substanz auch in der Weise bestimmen, daß man nach dem Vorgange von Th. Andrews eine Reihe von Isothermen (Fig. 111) in der Nähe der kritischen aufnimmt. Diejenige Isotherme, bei welcher das horizontale Isothermenstück in einem Punkt zusammenschrumpft, ist die kritische. Die  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -Werte des Wendepunktes oder Schrumpfungspunktes sind die kritischen Daten. Man kann die Ermittlung dieser Zustandsgrößen natürlich nur rechnerisch durchführen, indem man die beobachteten Isothermen durch eine Zustandsgleichung  $f(p, v, T)$  zusammenfaßt und nach E. Sairau<sup>5)</sup> die drei Gleichungen

$$f(p, v, T) = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial p} = 0, \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial p^2} = 0$$

lost. Die beiden Differentialgleichungen entstehen aus der ersten durch Differentiation.

Die zur Aufnahme der Isothermen geeigneten Apparate von Th. Andrews (manometrische Methode, Fig. 110) sowie die nach der volumetrischen, von Natterer stammenden Methode arbeitenden Ap-

<sup>1)</sup> Man bemerkt auf größeren Temperaturskalen eine leichte Krümmung der Mittellinie. Siehe auch S. Young, *Stoichiometry*, S. 168. Für die Mittellinie gilt dann eine Gleichung von der Form

$$\delta_{0,m} = \delta_{0,m} + \alpha \theta + \beta \theta^2$$

<sup>2)</sup> S. Young, *Proc. Roy. Soc. Dublin* N. S. 12, 374 (1910).

<sup>3)</sup> G. Ter-Gaizarian, *J. de chim. phys.* 4, 140 (1906).

<sup>4)</sup> E. Mathias und H. Kamerlingh-Onnes, *Comm. Lab. of Phys. Leiden*, Nr. 117 (1911).

<sup>5)</sup> E. Sairau, *C. R.* 94, 845 (1882).

parate von A Witkowski<sup>1)</sup> und H Kamerlingh-Onnes<sup>2)</sup> sind uns bereits bekannt (Fig 131)

### δ) Andere Methoden.

Es existiert noch eine große Zahl anderer Methoden zur Bestimmung der kritischen Daten. Wir können diese jedoch hier nur erwähnen. So beruht das zur Bestimmung der kritischen Temperatur und kritischen Dichte geeignete Differentialdensimeter von A Nadeshdin<sup>3)</sup> auf dem Gleichwerden der beiden Phasendichten im kritischen Zustand. Auf dasselbe Prinzip gründet sich auch die hydrostatische Methode, die die Dichtengleichheit beider Phasen durch eine Anzahl von Schwimmkörpern feststellt [G Teichner<sup>4)</sup>, H Fabius<sup>5)</sup>, P Hein<sup>6)</sup>]. Auf die Messung der Brechungsexponenten beider Phasen stützen sich die Methoden von J Chappuis<sup>7)</sup> und Fürst B Galitzin und J Wilip<sup>8)</sup>. Die Opaleszenzmethode werden wir erst später (im zweiten Buch) kennen lernen. Weitere interessante Methoden sind die von L Caillaud und E Colardeau<sup>9)</sup> und die von K Olszewski<sup>10)</sup> und L Natanson<sup>11)</sup>.

Was die Zahlenwerte der kritischen Daten verschiedener Stoffe anlangt, sei endlich auf Tab 51 verwiesen.

<sup>1)</sup> A Witkowski, Phil Mag (5), 42, 1 (1896)

<sup>2)</sup> H Kamerlingh Onnes, Comm Lab of Phys Leiden, N<sup>o</sup> 27 50 60 67 69 70 78 84 94 97 99 100 102, 106 112 115 118 119 121, 124

<sup>3)</sup> A Nadeshdin, Rept d Phys 23, 639, 708 (1887)

<sup>4)</sup> G Teichner, Ann d Phys (4), 13, 595, 611 (1904)

<sup>5)</sup> H Fabius, Diss Leiden 1908 (mit ausführlichem Literaturverzeichnis)

<sup>6)</sup> P Hein, ZS f phys Chem 86, 385—426 (1914)

<sup>7)</sup> J Chappuis, C R 118, 976 (1894)

<sup>8)</sup> Fürst B Galitzin u J Wilip, Bull Acad St Petersburg (5), 11, 117 (1899)

<sup>9)</sup> L Caillaud et E Colardeau, C R 106, 1489 (1888), J d phys (2), 10, 388 (1891)

<sup>10)</sup> K Olszewski, Phil Mag (5), 39, 199 (1895), 40, 202 (1895).

<sup>11)</sup> L Natanson, J d phys (3), 4, 805 (1895)

## Berichtigungen und Ergänzungen.

S 1, Anm 1 ergänze B Bavinck, Allgemeine Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaft, Leipzig, S Hirzel 1914

S 26, Z 6 v o lies „bestimmte“ statt „besante“

S 51, Z 18 v o lies Betreffs sehr genauer Gasdichtebestimmungen zur Ermittlung von exakten Atomgewichten ohne jede chemische Analyse, sowie betreffs aller weiteren Methoden der Atomgewichtsbestimmungen siehe das zweite Buch

S 64, Z 11 v o ergänze Weiteres betreffs des mechanischen Wärmeequivalents siehe S 532 f

S 75, Z 6 v o lies Hierbei verwandelt sich ein Teil der kinetischen Energie der ersten Kugel in potentielle (elastische) Energie beider Kugeln

S 46, Z 12 v o lies „ $\ln \frac{T}{T_0} = -(x-1) \ln \frac{v}{v_0}$ “ statt „ $\ln \frac{T}{T_0} = (x-1) \ln \frac{v}{v_0}$ “

S 107, Z 2 v o lies „sind“ statt „ist“

S 108, Z 15 v o lies „wird“ statt „werden“

S 126, Z 9 v u lies „ $dz = b^2 dx^2$ “ statt „ $dz = b^2 dx$ “

S 127, Z 9 v o lies „ $= (a^2 + b^2 - 3x^2) dx$ “ statt „ $= a^2 + b^2 - 3x^2 dx$ “

S 138, Z 7 v u lies „ $\Sigma \left( \frac{\partial Q_i}{T_i} + \frac{\partial Q_i}{T_i} \right) = 0$ “ statt „ $\Sigma \frac{\partial Q_i}{T_i} + \frac{\partial Q_i}{T_i} = 0$ “

S 152, Z 1 v o lies „ $-\frac{dU - \tilde{A}a}{T}$ “ statt „ $-\frac{dU - \tilde{A}a}{T}$ “

S 154, Z 8 v u lies „ $-p dv$ “ statt „ $p dv$ “

S 193, Anm 4 ergänze noch Siehe auch J R Partington, Phys. ZS 14, 968 (1919)

S 206, Z 17 v o ergänze nach Robitzsch von W Peiran, Inaug Diss Marburg 1913 in Cadmumdämpfen

S 207, Z 3 v u lies mit gleichen, aber entgegengesetzt gerichteten Geschwindigkeit

S 208, Z 8 v u ergänze Während also beim geraden Zusammenstoß zweier elastischer kugelförmiger Moleküle nichts anderes geschieht, als daß ein Molekül ohne Veränderung seiner Geschwindigkeit nach Richtung und Größe durch das andere gewissermaßen hindurchfliegt (siehe S 76), tritt beim schiefen Zusammenstoß im allgemeinen eine Änderung der Geschwindigkeit beider Moleküle nach Richtung und Größe auf. Doch brauchen wir für das Folgende das Gesetz des schiefen Stoßes nicht zu kennen<sup>1)</sup>

S 215, Z 18 v o lies „ $f^2(u) f(v) f(w) du$ “ statt „ $f^2(u) f(w) du$ “

S 217, Z 6 u 8 v o lies „ $e^{-\frac{u^2}{a^2}}$ “ statt „ $e^{-\frac{u}{a^2}}$ “

<sup>1)</sup> Vgl F Auerbach, Elastischer Stoß in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2 Aufl, Bd 1, S 767 f



S 228, Z 1 v u lies  $\int_0^{\infty} e^{-ax} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\frac{\pi}{2}}$  statt  $\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

S 229, Z 5 v u ergänze Durch die Substitution  $\frac{c}{a} \pm y$  sieht man, daß dieses Integral gleichbedeutend mit  $\bar{c} = \frac{4a}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} c^2 e^{-c^2} dc$  ist

S 230, Z 2 v o lies  $\left[-\frac{c^2}{2} e^{-c^2}\right]_0^{\infty}$  statt  $\left[-\frac{c^2}{2} e^{c^2}\right]_0^{\infty}$

S 233, Z 9 v u ergänze nach Molekül die durch schiefe Zusammenstöße des kugelförmig und nicht glatt gedachten Moleküls mit anderen entstehen

S 238, Z 8 v u ergänze nach Molekül die auf gerade und schiefe Zusammenstöße des kugelförmig angenommenen Moleküls zurückzuführen sind

S 239, Z 6 v u lies Theorie der spezifischen Wärmern von verdünnten Gasen

S 245, Anm 1 lies „Ann d Phys (4), 22“ statt 23

S. 252, Z 2 v o lies „klassische“ statt „kinetische“

S 260, Anm 4 ergänze J Perrin, Die Atome S 59–68, Dresden u Leipzig,

Th Steinkopf 1914

S 261, Anm 1 lies Denken wir uns die Rotation der kugelförmigen und nicht glatt angenommenen Gasmoleküle zunächst durch schiefen Zusammenstoß mit fortschreitenden Molekülen hervorgerufen

S 263, Anm 2 ergänze Betreffs der theoretischen Darstellung der Luckenschen Kurve für  $H_2$  siehe A Einstein u O Stern, Ann d Phys (4), 40, 551–564 (1913), P Ehrenfest, Verh d D Phys Ges 15, 451–457 (1913) und E Holm, Ann d Phys (4), 42, 1911 (1913), sowie später

S 264, Z 6 v o ergänze nach Aggregatzustand und im zweiten Buoh

S 282, Anm 1 ergänze M Laue, Die Statistik im Handwörterbuch der Naturwiss Bd 9

S 298, Anm 2 ergänze Nach Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Bd I, S 79 soll der Zahlenfaktor den Wert 0,850271 haben Die Berechnung des Zahlenfaktors von Gl 203a ist noch keine gesicherte

S 300, Anm 8 ergänze H Vogel, Ann d Phys (4), 43, 1235 (1914), in welcher Arbeit die Viskosität mehrerer Gase bis zu 21° abs hinab gemessen und das Versagen der Formel von Sutherland bei ganz tiefen Temperaturen gezeigt wurde

S 304, Anm 2 ergänze K Rappenecker, ZS f phys Chem 72, 695 (1910).

S 323, Anm 5 ergänze Siehe auch C P Mündel, ZS f phys Chem 85, 495 (1918)

S 326, Z 17 v o ergänze Ein bis auf  $10^{-7}$  mm Hg empfindliches Manometer ist endlich in jüngster Zeit von I Langmuir, Phys Rev I, 837 (1913) konstruiert worden

S 352, Z 4 v u streiche „d h der ideale Gaszustand“ und lies „Kurven erreicht werden, die bei weiterer Steigerung der Temperatur wie bei Wasserstoff schon von  $p = 0$  ab von links nach rechts ansteigen wurden“

S 365, Anm 1 streiche „vom thermodynamischen Standpunkt“ und „vom kinetischen Standpunkt“

- S 376, Anm 1 ergänze Siehe auch weiter unten
- S 377, Z 8 v o lies „ $p df/dt$ “ statt „ $p df$ “
- S 381, Z 5 v o lies „gerade“ statt „verhät“
- „ Z 13 v o lies „ $p'$ “ statt „ $e'$ “
- „ Z 17 v o lies „ $p'$ “ statt „ $e'$ “
- „ Anm 4 ergänze nach Virials „(s w u)“ und streiche „Eine kleine
- huden
- S 385, Z 4 v u ergänze nach stets bis zu kleinen v Werten
- S 392, Z 4 v u ergänze Weiteres über die experimentelle Prüfung der van der Waalschen Gleichung siehe Abschnitt D, Der fluide Aggregatzustand
- S 406, Anm 7 ergänze Siehe weiter Noell, Münch Ber 1913, 213
- S 409, Anm 2 ergänze Siehe weiter das Schwingungspyknometer von A Kalahne, Verh d D Phys Ges 16, 81 (1914), Dinglers Polytechn J 329 (1914)
- S 414, Anm 2 ergänze L Holborn u M Jakob, Ueber die spezifische Wärme  $c_p$  der Luft zwischen 1 und 300 Atm, Berl Ber 1914, 213 Die genannten Autoren finden für 59° die Formel
- $$c_p \cdot 10^4 = 2413 + 2,36 p_2 + 0,0005 p^2 - 0,00001 p^3 \text{ (Fehler } \pm 1/2 \%)$$
- S 425, Anm 2 lies „ $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_r = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_r}$ “ statt „ $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_r = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_r}$ “
- S 427, Gl 289 sollte fett gedruckt sein
- S 431, Z 5 v o ergänze „Genaueres s w u S 590“
- S 445, Tab 51 lies „Siliziumwasserstoff,  $\text{SiH}_4$ ,  $\theta_0 = -273^\circ = -8,5^\circ \text{C}$ ,  $\pi_0 = 47,8 \text{ Atm}$ , K Adwentowski u E Diodowski, Bull Acad Cracovie, A, 1911, 330“
- S 454, Anm 1, Z 3 v u ergänze nach „Wasserstoff“ Suppl 35 zu Nr 133 bis 144 (1913) Nobelvortrag
- S 465, Anm 3, Z 2 v o ergänze nach „Helium“ siehe auch Suppl 35 zu Nr 133–144 (1913) Nobelvortrag
- S 470, Anm 2 ergänze nach Winkelmann Siehe weiter das Schwingungspyknometer von A Kalahne, Verh d D Phys Ges 16, 81 (1914), Dinglers Polytechn J 329 (1914)
- S 482, Z 3, 16, 25 u 40 v o lies „ $k_e$ “ statt „ $h_e$ “
- S 485, Z 9 v o nach Gray ergänze und der Wasserstoff bis zu seinem Gefrierpunkt von H Kameilingh Onnes u C A Grommehn, Comm Lab of Phys Leiden, Nr 137 (1913)
- S 485, Anm 8 ergänze Es ist bemerkenswert, daß im flüssigen Helium ein Dichtemaximum bei 2,2° abgekonstatet wurde.
- S 489, Z 3 v o nach Roth ergänze und eine spätere Tabelle
- S 502, Anm 1, Z 2 schiebe ein nach (1904) Th W Rachnag, ZS f phys, Chem 61, 77, 100, 171, 183 (1900)
- S 504, Z 2 v o lies „ $e_s$ “ statt „ $e_i$ “
- S 539, Anm 1 ergänze Siehe auch E Bompiani u G Rumelin, Phys Zs 15, 153 (1914)
- S 540, Z 7 v o lies „ $\frac{E T t \cdot 10^7}{(m + w) \Delta \theta}$ “ statt „ $\frac{E J t \cdot 10^7}{m \Delta \theta} - \frac{w}{m}$ “
- S 556, Tab 67 ergänze bei den Elementen Wasserstoff,  $c_p = ca 6 \text{ cal}$ , J Dewar, Proc Roy Soc 68, 36 (1901)
- S 584 ergänze zu Z 1 v u noch als Anm 7 Siehe auch die Arbeiten von L Natanson, ZS f phys. Chem 40, 581 (1902) und Bull Acad Cracovie 1902, 483, 494, 1903, 268

- S 618, Z 6 v u lies „P Walden“ statt „R Walden“  
 S 622, Z 14 v o lies „J Livingstone R Morgan“ statt „J Livingstone,  
 R Morgan“, ebenso in Ann 3  
 S 624, Z 5 v u lies „H Ollivier“ statt „O Ollivier“  
 S 640, Ann 4 ergänze feiner H v Siemens, Inaug Diss Berlin 1914, Ann  
 d Phys (4), 42, 871 (1913)  
 S 657, Ann 1, Z 3 nach „1911“ ergänze sowie w u „  
 S 662, Z 5 v u lies „Battelli“ statt „Batelli“  
 S 667, Tab 78a die Stoffe sollten nach steigenden Siedepunkten ge-  
 ordnet sein  
 S 669, Z 2 v u streiche Tetraachloorkohlenstoff  
 S 676 T Esterchen, Ueber die Kalorimetrie der niedrigen Temperaturen,  
 Stuttgart, F Enke 1914  
 S 678 lies bei Wasserstoff  

Wasserstoff	— 252,6° C	123,0	0 124	J Dewar, Proc Roy Soc 76, 325 (1907)
„	„	110,2	0,111	W H Keesom, Comm Lab of Phys Leiden, Ni 137 (1913)

  
 S 680, Z 1 v o lies „Thermodynamisches zum Verdampfungs-vorgang“ statt  
 „Thermodynamisches zum Verdampfen der Flüssigkeiten“  
 S 688, Z 1 v o ergänze vor „als“ das Wort „hier“  
 S 689, Z 9 v u ergänze nach „später“ „in der chemischen Gleichgewichts-  
 lehre“

# Autorenregister.

## A.

- Abegg, R und Johnson, F M G, Spiralanometer 638  
 Aimé, G, Kompressibilität von Flüssigkeiten 499  
 d'Alembert, J L, Reineisprinzip 60  
 Alt, H, Kühlwirkung der Lunde Maschine 457, Verdampfungswärme 676  
 Alt, H und Fischer, Dampfspannung von  $N_2$  664  
 Altschul, M, Kritischer Druck 708  
 Amagat, E H, Gaskompression 337 350 f, Spannungskoeffizient komprimierter Gase 359 362, Isothermen der  $CO_2$  439, Orthohare Mittellinie von  $CO_2$  480, Kompressibilität von Flüssigkeiten 484, 508 f, Ausdehnung komprimierter Flüssigkeiten 524 f, Kritische Daten 709  
 Ampère, A M, Molekulargewicht 44  
 Andréci, E, Ausdehnung flüssiger Gase 523  
 Andrews, Th, Gaskompression 337, Spannungskoeffizient von  $CO_2$  362 364, Isothermen der Kohlensäure 387 f, Gasverflüssigung 435 447, Isothermenmethode für Dampfspannung 659, Kondensationswärme 670, Kritische Daten mit Isothermenmethode 710  
 Antonow, G N, Tropfenmethode 624  
 Arago, F, Manometer 324  
 Arago, F und Dulong, P L, Siedeapparat 651  
 Archibald, E H, Macintosh, D und Steele, B D, Dichte flüssiger Gase 486  
 Aindt, K, Reibung aus Fallgeschwindigkeit 584  
 Arrhenius, Sv, Reibungsapparat 567  
 Asmann, O, Spezifische Wärmen von Gasen 194  
 Aten, A H W, Dichte von Schmelzen 488  
 Aueibach, F, Spezifische Wärmen von Wasser 553, Dampfspannungskurven 662  
 Austin, L und Holboin, L, Spezifische Wärmen von Gasen 178  
 Avogadro, A, Molekulargewicht 44

## B.

- v Babo, A und Warburg, E, Reibung komprimierter  $CO_2$  568 570 588  
 Baly, F C C, Siedepunktsbestimmung 659, Dampfspannung von  $O_2$  und  $N_2$  664  
 Baly, F C C und Donnan, F G, Dampfspannung von  $CO$  665, Dichte flüssiger Gase 485  
 Barnes, H T, Kalorie 63 64, Mechanisches Wärmeäquivalent 63, Stromungsmethode für spezifische Wärmen 186  
 Barnes, H T und Callendar, A L, Elektrische Methoden für spezifische Wärmen 541  
 Barschall, H, Verdampfungswärme 677  
 Baitoli, A und Stracciati, E, Kalorie 63 554  
 Barus, C, Reibung von Gasen 302, Siedeapparat 654, Metalldampfdrucke 665  
 Batschinski, A J, Reibung von Flüssigkeiten 591  
 Battelli, A, Spezifische Wärmen von Flüssigkeiten 548, Wasserdampfspannung 662  
 Baumann, A und Holboin, L, Wasserdampfspannung 640 663  
 Baynes, C R E, Prüfung der van der Waalschen Gleichung 384  
 Beck, K, Reibungsapparat 567, Reibung von Schmelzen 568  
 Behn, U, Verdampfungswärme 676  
 Behn, U und Geiger, H, Spezifische Wärmen von Gasen 204 240  
 Bérard, J E und Delaioche, Spezifische Wärmen von Gasen 170  
 Bernoulli, Daniel, Energieprinzip 59, Kinetische Gastheorie 70  
 Bernoulli, Jakob, Energieprinzip 59, Wahrscheinlichkeitsrechnung 212  
 Bernoulli, Johann, Energieprinzip 59  
 Berry, J und Soddy, F, Wärmeleitung ganz verdünnter Gase 330  
 Beithelot, M, Kondensationswärme 670

- Berthelot, M und Vieille, J, Explosionsmethode für spezifische Wärmen von Gasen 185
- Beijelcius, J J, Verbindungsgewichte 24, Elementsymbole 49, Atomgewichte 51
- Bessel Hagen, E, Quecksilberluftpumpe 316
- Bestelmeyer, A, Reibung von Gasen 302 305
- Bingham, E C und White, G F, Reibungsapparat 564, Reibung von Wasser 566
- Bjerrum, N, Explosionsmethode für spezifische Wärmen von Gasen 188, Dreiatomiges Gasmolekül 238, Spezifische Wärme von Jod 240, Quantentheorie der spezifischen Wärmen von Gasen 257 258 259
- Black, J, Kalorimetrie 61, Kondensationswärme 670
- Bodenstein, M, Spinalmanometer 638
- Boguski, J, Kompressibilität von Flüssigkeiten 492
- Bohl, N, Schwingende Flüssigkeitsstäben 626
- Boltzmann, L, Naturforscher und Künstler 6, Kinetische Gastheorie 71, Entropieprinzip 83, Elementare Unordnung 211, Geschwindigkeitsverteilungsgesetz 230, Zweiatomiges Gasmolekül 233, Statistische Mechanik 233, Dreiatomiges Gasmolekül 237, Energieverteilung auf Freiheitsgrade 239, Statistisch kinetische Auffassung der Entropie 268, Kern des Entropieprinzips 282, Wärmeleitung der Gase 308, Ableitung der van der Waalschen Gleichung 366
- Bose, E, Elektrische Methode für spezifische Wärmen von Flüssigkeiten 539, Reibungsapparat 565
- Bose, E und Rauert, D, Reibungsapparat 565
- Bousfield, W E und Bousfield, W R, Elektrische Methoden für spezifische Wärmen 543
- Bousfield, W R, Reibungsapparat 567
- Bousfield, W R und Bousfield, W E, Elektrische Methode für spezifische Wärmen 543
- Boyle, R, Elemente 15
- Boyle, R und Mariotte, E, Gasgesetz 30
- Brack, C und Kamerlingh Onnes, H, Komprimierter Wasserstoff 353
- Bradley, W P und Hale, C F, Joule Thomsons Effekt 406
- Breitenbach, F, Reibung von Gasen 302
- Bridgman, P W, Flüssigkeitensmanometer 495, Kompressibilität von Quecksilber 497 f, Kompressibilität von Wasser 509, Ausdehnung komprimierter Quecksilber 527, Ausdehnung komprimierten Wassers 530, Spezifische Wärme komprimierter Flüssigkeiten 551, Spezifische Wärme komprimierten Quecksilbers 554, Spezifische Wärme komprimierten Wassers 554
- Brill, O, Dampfspannung von  $\text{NH}_3$  665
- Brillouin, M, Turbulente Reibung 574 f
- Brinkman, C H, Orthobare Mittel 481
- Brix, Ph W, Kondensationswärme 670
- Bloch, O J, Dichten von Quecksilber 518
- Brodman, C, Reibungsmethode mit Ablenkung 580
- Brown, J C, Verdampfungswärme 673
- Brunhes, J und Dussy, J, Reibung von Flüssigkeiten 568
- Brunner, E und Tamman, G, Dichte von Schmelzen 485
- Bulle, F, Dampfspannung von  $\text{H}_2$  664
- Bunsen, R, Explosionsmethode für spezifische Wärmen von Gasen 185, Wasserstrahlpumpe 320
- Buieß, G K und Weidner, C W, Schwefelapparat 654

## C

- Cagniard de la Tour, Ch, Gasverflüssigung 435, Membranmethode für kritische Daten 687
- Cailletet, L, Gaskompression 337 350, Gasverflüssigung 447 450 f, Dampfspannung von  $\text{NO}_2$  665
- Cailletet, L und Colladieu, E, Wasserdampfspannung 662, Messung kritischer Daten 711
- Cailletet, L und Mathias, E, Gesetz der Mittelwerte 479, Dichte gesättigter Dämpfe 645
- Cailletet, L, Colladieu, E und Rivière, A, Quecksilberdampfdruck 663
- Callendar, H L, Mechanisches Wärmeäquivalent 63, Strömungsmethode für spezifische Wärme 166 Spezifische Wärmen von Flüssigkeiten 555
- Callendar, H L und Barnes, H I, Elektrische Methode für spezifische Wärmen 541
- Callendar, H L und Moß, H, Ausdehnung von Quecksilber 501 518
- Cannizzaro, St, Molekulargewichte 51
- Cantor, M, Oberflächenspannung 625, Blasendruck 625
- Capstick, J W, Spezifische Wärme von Gasen 204

- Cardoso, E, Orthobare Mittellinie 481  
 Carnazzi, Kompressibilität von Quecksilber 501  
 Carnot, L, Mechanische Arbeit 60  
 Carnot, S, Energieprinzip 61, Entropieprinzip 82, Kreisprozeß 87  
 Cazin, A, Spezifische Wärmen von Gasen 193  
 Celsius, A, Thermometrie 27  
 Chappuis, P, Gewichtsthermometer 513  
 Chappuis, J, Verdampfungswärme 676, Bestimmung der kritischen Daten 711  
 Charles, J A C, Gasgesetz 34  
 Le Chatelier, H und Mallard, E, Explosionsmethode für spezifische Wärmen von Gasen 185  
 Chwolson, O D, Vollständige Differentiale 123, Entropieprinzip 139, Komprimierte Gase 334, Dampfspannung und Oberflächenkrümmung 695  
 Clapeyron, E, Kreisprozeß 82 88, Verdampfungsgleichung 684  
 Clausius, R, Kinetische Gastheorie 71, Entropieprinzip 83, Adiabatischer Vorgang 94, Entropie 120, Vollständige Differentiale 123, Entropie 141, Stoßzahl 287, Mittlerer Molekularabstand 201, Wärmeleitung der Gase 308, Verdampfungsgleichung 683  
 Clément und Désormes, Ch B, Spezifische Wärmen von Gasen 191  
 Cohen, R, Reibung komprimierten Wassers 589 587  
 Colardeau, E und Caillietet, L, Wasserdampfspannung 662, Messung kritischer Daten 711  
 Colardeau, E, Caillietet, L und Rivière, A, Quecksilberdampfdruck 663  
 Colding, L A, Energieprinzip 61  
 Colladon, J D und Sturm, J K F, Kompressibilität von Flüssigkeiten 492  
 Cook, R S, Spezifische Wärmen von Gasen 208  
 Cook, S S und Parsons, C A, Kompressibilität von Flüssigkeiten 506  
 Coriolis, G C, Mechanische Arbeit 60  
 Cotty, A, Spezifische Wärmen von Wasser 554  
 Couette, M, Reibungsmethode mit Ablenkung 580  
 Coulomb, C A, Reibung von Flüssigkeiten 569, Reibungsmethode mit Dämpfung 583  
 Cripps, Patterson und Whytlaw Gray, Orthobare Kurve von Xenon 485  
 Crompton, C A, Orthobare Kurve von Argon 485, Dampfspannung von Argon 664  
 Crompton, C A und Kameilingh-  
 Onnes, H, Komprimiertes Argon 354, Dampfspannung von  $\text{CO}_2$  665  
 Crompton, C A, Kameilingh-  
 Onnes, H und Mathias, E, Orthobare Kurve des Argon 485  
 Czapek, Blasendruck 625
- D.
- Dalton, J, Gesetz der multiplen Proportionen 22, Atomtheorie 24, Gaspartialdruck 42, Atomgewicht des Wasserstoffs 49, Gasausdehnungskoeffizient 355, Dampfspannungsmessung 636  
 Dalton, J B, Joule Thomson Effekt 406  
 Davies, Dampfspannung von  $\text{NH}_3$  665  
 Davy, Sn H, Wärmeenergie 80 82  
 Day, W S, Mechanisches Wärmeäquivalent 535  
 Delauche und Béland, J E, Spezifische Wärmen von Gasen 170  
 Descartes, R, Stoßgesetz 59  
 Des Coudres, Th, Ausdehnung von Flüssigkeiten 520  
 Désormes, Ch B und Clément, Spezifische Wärmen von Gasen 191  
 Despretz, B, Kondensationswärme 670  
 Deternann Reibungsapparat 587  
 Dewar, J, Vakuum mit Kohlenpulver 320, Gasverflüssigung 454, Wasserstoffverflüssigung 462, Dichte flüssiger Gase 485  
 Dieselhorst, H, Thiesen, M und Scheel, K, Methode der kommunizierenden Röhren 518  
 Dieterici, C, Kalorie 63 64 554, Orthobare Mittellinie 481, Spezifische Wärmen von Wasser 550 555  
 Donnan, F G und Baly, F C C, Dichte flüssiger Gase 485 Dampfspannung von  $\text{CO}$  665  
 Dorn, E, Reibung von Gasen 302  
 Dorsman, C, Kameilingh Onnes, H und Weber, S, Reibung von Flüssigkeiten 508  
 Dixon, Ch, Ausdehnung flüssiger Gase 523  
 Dufour, L, Flüssigkeitsüberhitzung 646  
 Duhamel, P, Thermodynamisches Potential 155  
 Dulong, P L, Gasausdehnungskoeffizient 355  
 Dulong, P L und Arago, F, Siedepunkt 651  
 Dulong, P L und Petit, A Th, Methode der kommunizierenden Röhren 514  
 Dupré, A, Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 611, Dampfspannungsformel 689

Dussy, J und Brunhes, J, Reibung von Flüssigkeiten 568

## E.

Einstein, A, Quantentheorie der spezifischen Wärme 245  
 v Eotvos, R, Oberflächenspannung 627  
 Estreicher, T, Siedepunktsbestimmung 659, Verdampfungswärme 676  
 Estreicher, T und Olszewski, K, Dampfspannung von O<sub>2</sub> 664  
 Eucken, A, Spezifische Wärmen von Gasen 182, Spezifische Wärme von Wasserstoff 262, Wärmeleitung der Gase 313, Wärmeleitung der Flüssigkeiten 598

## F.

Fabius, H, Kritische Daten 711  
 Fahrenheit, G D, Thermometrie 27  
 Fairbairn, W. und Tate, Th, Dichte gesättigter Dämpfe 642  
 Faraday, M, Naturforscher u Religion 7, Magnetische und elektrische Energie 60, Gasverflüssigung 446  
 Faust, O, Innere Reibung von Flüssigkeiten 590  
 Faust, O und Tammann, G, Viskositätselastizität von Flüssigkeiten 593  
 Favre, P A und Silbermann, J T, Verdampfungswärme 676  
 Fawcett, Ch F, Reibungsmethode mit Dampfung 584  
 Fermat, P de Wahrscheinlichkeitsrechnung 212  
 Feustel, R, Blasendruck 625  
 Fischer und Alt, H, Dampfspannung von N<sub>2</sub> 664  
 Forch, C, Reibung von Flüssigkeiten 565  
 Fresnel, A, Strahlungsenergie 60  
 Freundlich, H, Oberflächenspannung 630  
 Fürstenau, R, Spezifische Wärmen von Gasen 206

## G.

Gaede, W, Luftpumpe 315, Quecksilberpumpe 316, Manometer 325, Molekularluftpumpe 330  
 Galilei, G, Maß der Kraft 171, Thermometrie 27, Trägheitsprinzip 59  
 Galitzin, Furst B, Messung kritischer Daten 711  
 Gallenkamp, W, Oberflächenspannung 625  
 Gannon, W und Schuster, A, Mechanisches Wärmeäquivalent 63,

Elektrische Methode für spezifische Wärmen 541

Gauß, C Fr, Absolutes Maßsystem 16, Fehlertheorie 216, Kapillaritätstheorie 608  
 Gay-Lussac, J L, Gasgesetz 34, Gesetz der Volumverhältnisse 42, Gasausdehnungsversuch 65 393, Gasausdehnungskoeffizient 365, Oberflächenspannung 625, Dampfspannungsmessung 636  
 Gehhardt, A, Quecksilberdampfspannung 663, Dampfspannung von Natrium 665  
 Geiger, H und Behn, U, Spezifische Wärmen von Gasen 204 240  
 Geißler, H, Quecksilberluftpumpe 315  
 Gerhardt, Ch, Molekulargewichte 51  
 Hermann, F E E, Dichte flüssiger Gase 488, Dampfspannung von O<sub>2</sub> 664  
 Gibbs, J W, Thermodynamisches Potential 155, Statistische Mechanik 233  
 Gilchrist, L, Gasreibung 300  
 Goldschmidt, R, Wärmeleitung der Gase 313, Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten 598  
 Goodwin, H M und Mailey, R, Reibung von Schmelzen 568  
 Gouy, G, Kritische Erscheinungen 702 f  
 Gracia, L, Wärmeleitung der Gase 310, Komprimierte Gase 334, Reibungsformel 585  
 Graham, Th, Transpirationsmethode 301  
 Gray, A, Naturforscher und Religion 8  
 Greenwood, H C, Siedesapparat 654, Metaldampfdrucke 666  
 Griffiths, E H, Kalorie 63, Mechanisches Wärmeäquivalent 63, Elektrische Methode für spezifische Wärmen 540, Verdampfungswärme 673  
 Grotian, O und Wulne, A, Wasserdampfspannung 662  
 Gunther, P, Wärmeleitung der Gase 312  
 v Guericke, O, Luftpumpe 315  
 Guiney, H P, Reibungsapparat 567  
 Guiney, L E, Reibungsmethode mit Ablenkung 580  
 Guye, Ph A und Peirrot, L, Tropfenmethode 624  
 Guve, Ph A und Renaud, Th, Meßapparat für Oberflächenspannung 619

## H.

Haas, A E, Erhaltung der Energie 56  
 Haas M de, Reibung von Flüssigkeiten 568  
 Haber, F, Spezifische Wärmen von Gasen 260  
 Hagen, E, Turbulente Reibung 571

- Hagenbach, E., Reibung von Flüssigkeiten 559
- Hale, C F und Biadley, W P, Joule Thomson Effekt 406
- Hall, Proctor, Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 601
- Hampson, W, Gasverflüssigung 462
- Hauser, L, Reibung komprimierten Wassers 589 588
- Hein, P, Kritische Daten 711
- ✓ Helmholtz, H Naturforscher und Pionier 7, Naturforscher und Religion 8, Theorie der Wahrnehmung 14, Energieprinzip 60, Isotherme und reversibler Vorgang 117, Föe Energie 151, Reibung von Flüssigkeiten 559
- ✓ Helmholtz, H und König, W, Oberflächenkrümmung 625
- ✓ Helmholtz, H und Piotrowski, G, Reibungsmethode mit Dampfung 584
- Henning, F, Verdampfungswärme 673
- Henning, F und Holborn, L, Spezifische Wärmen von Gasen 178, Siedeapparat 652, Wasserdampfspannung 663
- Hering, E, Manometer 323
- Heitz, H, Quecksilberdampfdruck 663, Dampfspannungsformel 669
- Hause, W und Schaal, K, Stromungsmethode für spezifische Wärme 166, Spezifische Wärme von Helium 240, Spezifische Wärme zweiatomiger Gase 269, Spritzenmanometer 321, MacLeod'sches Manometer 325, Gasgesetz 327, Wasserdampfspannung 640 662
- Heydweiller, A, Reibung von Flüssigkeiten 568
- Hirn, G A, Energieprinzip 61, Ausdehnung von Flüssigkeiten 519, Mechanisches Wärmeäquivalent 533
- ✓ Hirsch, R, Orthobare Mittelme 480
- Holborn, L und Austin, L, Spezifische Wärmen von Gasen 178
- Holborn, L und Baumann, A, Wasserdampfspannungen 640 663
- Holborn, L und Henning, F, Spezifische Wärme von Gasen 178, Siedeapparat 652, Wasserdampfspannung 663
- Holborn, L und Jakob, M, Spezifische Wärme komprimierter Gase 414
- Holborn, L und Schultze, H, Gaskompression 348
- Holman, S W, Reibung von Gasen 302
- Hosking, R, Reibung von Wasser 586
- ✓ Humboldt, A, Gesetz der Volumverhältnisse 42
- Hutton und Petavel, Druckofen 658
- Huyghens, Ch, Perpetuum mobile 59, Wahrscheinlichkeitsrechnung 212
- Hyndman, H H F und Kammelingh Onnes, H, Komprimierter Sauerstoff 354
- J
- Jaeger, G, Stoßzahl 288, Stoßzahl komprimierter Gase 379, Blasendruck 625
- Jakob, K. und Holborn, L, Spezifische Wärme komprimierter Gase 414
- Jakob, M. und Knoblauch, O, Spezifische Wärme von Wasserdampf 416
- Jank, G, Differentialkalorimeter 546
- Jaquetod, A und Travers, M W, Dampfspannung von  $H_2$  664
- Jaquetod, A, Travers, M W und Sentei, G, Dampfspannung von  $O_2$  664
- Johnson, F M G und Abegg, R, Spiralmanometer 638
- Johnson, F M G und Macintosh, D, Dampfspannung von Chlor 664
- Joly, J, Dampfkalorimeter 190, Spezifische Wärme komprimierter Gase 423
- Joule, J P, Energieprinzip 61, Gasausdehnungsversuch 65, Kinetische Gastheorie 71, Gasdruck 76, Adiabatische Gasexpansion 393, Gasausdehnungsversuch 393, Mechanisches Wärmeäquivalent 632
- Juliusburger, P, Dampfspannungsformel 690.
- K
- Kahlbaum, G W A, Quecksilberfallpumpe 320
- Kahlenberg, L, Kondensationswärme 670
- Kalähne, A, Spezifische Wärmen von Gasen 206
- Kalmus, H T und Lorenz, R, Reibung von Schmelzen 568.
- ✓ Kaiman, Th, Hydraulische Reibung 571
- Keesom, W H und Kamellugh Onnos, H, Orthobare Mittelme 481, Dampfspannung von  $H_2$  664
- Kelvin, Lord, Naturforscher und Religion 8, Entropieprinzip 83, Absolute Temperaturskala 105, Adiabatische Gasexpansion 393, Joule-Thomson Effekt 399, Oberflächenenergie 603, Kapillarwellen 625, Dampfspannung und Oberflächenkrümmung 694
- Köpler, J, Naturforscher und Religion 7
- Kestel, Fr E, Joule Thomson-Effekt 406
- Keutel, Fr, Spezifische Wärmen von Gasen 204
- Kirchhoff, G, Gesamtenergie und Temperatur 112, Dampfspannungsformel 690



- Klebe, H, Knoblauch, O, und Lude, R Wasserdampf 343, Dichte gesättigter Dämpfe 633, Wasserdampfspannung 662
- Knietsch, R, Dichte flüssiger Gase 485, Dampfspannung von Chlor 664
- Knipp, Ch T, Wasserdampfspannung 662
- Knoblauch, O und Jakob, M, Spezifische Wärme von Wasserdampf 416
- Knoblauch, O und Mollier, H, Spezifische Wärme von Wasserdampf 416
- Knoblauch, O, Linde, R und Klebe, H, Wasserdampf 343 662, Dichte gesättigter Dämpfe 643
- Knudsen, M, Absolutes Manometer 326, Gasgesetz 328, Ganz verdünnte Gase 330
- Koch, K R, Reibung von Flüssigkeiten 598, Reibung von Quecksilber 586
- Koch, P P, Gaskompression 348, Komprimierte Luft 354, Spezifische Wärme komprimierter Gase 427
- Koch, S, Reibung von Dämpfen 302
- König, W und v Helmholtz, H, Oberflächenkrümmung 625
- Koerber, F, Ausdehnung von Flüssigkeiten 623
- Kohlrausch, F, Reibungsapparat 567
- Kopernikus, N, Naturforscher und Religion 7, Erddrehung 100
- Kopp, H, Dilatometer 471
- Krey, W, Wärmeleitung der Gase 312
- Krone, A, Dampfspannung von Alkalimetallen 661 665
- Kronig, A, Kinetische Gastheorie 71, Gasdruck 76
- Krüger, Fr, Spezifische Wärme von zweiatomigen Gasen 244, Turbulente Reibung 579
- Kuenen, J P, Kritische Erscheinungen 707
- Kuenen, J P und Robson, W G, Dampfspannung von CO<sub>2</sub> 665
- Kuenen, J P und Visser, S W, Warmen von Gasen 240
- Kundt, A, Staubfigurenmethode 201
- Kundt, A und Waiburg, E, Spezifische Wärmen von Quecksilberdampf 203 240, Gaseibung 300 306, Wärmeleitung der Gase 310, Ganz verdünnte Gase 329
- Ladenburg, R, Reibung aus Fallgeschwindigkeit 584
- Lagrange, J L, Energieprinzip 60
- Landolt, H, Erhaltungsgesetz des Gewichts 20
- Lange, Dichte flüssiger Gase 485
- Langen, A, Explosionsmethode für spezifische Wärmen von Gasen 185
- Laplace, P S, Energieprinzip 60, Adiabatischer Vorgang 94, Schallgeschwindigkeit 201, Wahrscheinlichkeitsrechnung 212, Kapillaritätstheorie 617
- Lauer, L und Tanmann, G, Verziehungselastizität bei Flüssigkeiten 593
- Lavoisier, A L, Erhaltungsgesetz des Gewichts 19
- Leduc, A, Komprimierte Gase 354
- Lees, Ch H, Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten 593
- Lehmann, E und Ladenburg, E, Spiralmanometer 638
- Leibniz, G W, Potentielle Energie 59, Wahrscheinlichkeitsrechnung 212
- Levy, H und Neinst, W, thermisches Verhalten des Wasserdampfs 421
- v Liebig, J, Naturforscher und Religion 8
- v Linde, C, Luftverflüssigung 457 458
- Linde, R, Knoblauch, O und Klebe, H, Wasserdampf 343 662, Dichte gesättigter Dämpfe 643
- Lindemann, F A und Neinst, W, Formel für spezifische Wärmen 267
- Lohnstein, Th, Abtropfen 622, Tropfengewichtsmethode 624
- Lomonossow, M W, Erhaltungsgesetz 19
- Lorenz, R, Dichte von Schmelzen 488
- Lorenz, R und Kaimus, H T, Reibung von Schmelzen 568
- Losanitsch, M S und Wohl, A, Vakuum mit Kohlepulver 320, Manometer 325
- Ludin, E, Kalorie 63 554
- Lugina, W M, Kondensationswärme 673
- Lummei, O und Pringsheim, E, Spezifische Wärmen von Gasen 193
- Lussana, S, Spezifische Wärme komprimierter Gase 412
- Luther, R und Ostwald, W, Reibungsapparat 567 568
- Luther, R und Scheel, K, Kalorie 63
- M
- MacIntosh, D und Johnson, F M G, Dampfspannung von Chlor 664
- MacIntosh, D und Steele, B D, Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie I 46

- Reibung von Flüssigkeiten 568, Dampfspannung flüssiger Gase 664
- MacIntosh, D, Steele, B D und Archibald, E H, Dichte flüssiger Gase 486
- MacLeod, Manometer 324
- Magnus, G, Gaseausdehnungskoeffizient 355, Dampfspannungsmessung 636, Wasserdampfspannung 662
- Mailey, R und Goodwin, H M, Reibung von Schmelzen 568
- Mallard, E und Le Chatelier, H, Explosionsmethode für spezifische Wärmen von Gasen 185
- Malloy, F, und Waidner, W, Mechanisches Wärmeäquivalent 535
- Maneuverier, G, Spezifische Wärmen von Gasen 194
- Margules, M, Reibungsmethode 580
- Maignac, J Ch, Atomgewicht 52
- Mariotte, E und Boyle, R, Gasgesetz 30
- Marshall, D und Ramsay, W, Verdampfungswärme 673
- Massieu, F, Thermodynamisches Potential 155
- Mathews, J H und Richards, Th W, Kondensationswärme 670
- Mathias, E, Orthobare Mittellinie 481, Verdampfungswärme 676, Kritische Erweichungen 707, Kritische Daten 709
- Mathias, E und Cailletet, L, Gesetz der Mittellinie 479 480, Dichte gesättigter Dämpfe 645
- Mathias, E und Kamerlingh Onnes, H, Orthobare Kurve für Sauerstoff 485
- Mathias, E, Kamerlingh Onnes, H und Grommelin, G A, Orthobare Kurve des Argon 485
- Maxwell, J Cl, Naturforscher und Religion 8, Kinetische Gastheorie 71, Geschwindigkeitsverteilungsgesetz 209 230, Statistische Mechanik 233, Freiheitsgrad 233, Energieverteilung auf 205
- Mayer, J R, Energieprinzip 60, Molekularwärmen der Gase 66
- van der Mensbrugghe, G, Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 603
- Menzies, A W C und Smith, A, 637, Siedekurven 492
- Meyer, G, Oberflächenspannung 625
- Meyer, J, Ausdehnung von Flüssigkeiten 520 523
- Meyer, L, Reibung von Dämpfen 302, Pyknometer 472
- Meyer, O E, Kinetische Gastheorie 71, 72, 73, Aspirationsmethode der Gase 308, Reibungsmethode mit Dämpfung 584
- Micoulescu, G, Mechanisches Wärmeäquivalent 63 536
- Mie, G, Turbulente Reibung 576 f
- Millikan, R A, Ausbreitung 301
- Mohr, K. Fr, Energie 60
- Mollie, H und Knoblauch, O, Spezifische Wärme von Wasserdampf 416
- Moody, H W, Spezifische Wärmen von Gasen 193
- Mooreby, W H und Reynolds, O, Kalorie 64 585
- Morgan, J L R, Tropfengewicht 632, Molekulare Oberflächenenergie 628
- Mos, H und Ollendar, A L, Ausdehnung von Quecksilber 501 518
- Muller, P A, Spezifische Wärmen von Gasen 194
- Muscelcanu, Chr und Wehnelt, A, Verdampfungswärme 677
- \* N.
- Naccari, A, Spezifische Wärme von Quecksilber 550 555
- Nadeshdin, A, Kritische Daten 711
- Nagornow, N und Rotinjanz, L, Verdampfungswärme 675
- Natanson, E, Joule Thomson Effekt 406
- Natanson, L, Messung kritischer Daten 711
- Natterer, J O, Gaskompressionsapparate 337 349, Gasverflüssigung 447
- Neesen, F, Quecksilberluftpumpe 315
- Nernst, W, Absoluter Nullpunkt 108, Dritter Hauptsatz 158, Relative spezifische Wärmen von Gasen 169, Quantentheorie der spezifischen Wärme 245, Rotation der Gasmoleküle 260, Ganz ideale Gase 320, Wasserstoffverflüssigung 462, Verdampfungsgleichung 681
- Neinst, W und Levy, H, Thermisches Verhalten des Wasserdampfes 421
- Neinst, W und Lindemann, F A, Formel für spezifische Wärmen 257
- Neubek, P, 565, Turbulente Reibung 576
- Neumann, F, Reibung von Flüssigkeiten 550
- Newton, Sir J, Naturforscher und Religion 7, Gravitationsgesetz 18, Schallgeschwindigkeit 201, Reibungsformel 294, Reibung von Flüssigkeiten 568 f
- Niemeyer, O, Spezifische Wärme von Argon 240

## O.

- Oersted, H Chr., Kompressibilität von Flüssigkeiten 492  
Olivier, H., Tropfenmethode 624  
Olszewski, K., Joule Thomson Effekt 406, Gasverflüssigung 464, Wasserstoffverflüssigung 462, 464, Siedepunktsbestimmung 659, Dichte 665, Detektoren 711  
Olszewski, K. und Estreicher, T., Dampfspannung von  $O_2$  664  
Onnes, H. Kamerlingh, Reibung von Gasen 304, Gaskompression 344, 349, Gasverflüssigung 164, Einrichtungen im Kälte Laboratorium, 464, 465  
Onnes, H. Kamerlingh und Baak, U., Komprimierter Wasserstoff 353  
Onnes, H. Kamerlingh und Crommelin, C. A., Komprimiertes Argon 354, Dampfspannung von  $CO_2$  665  
Onnes, H. Kamerlingh und Hyndman, H. H. F., Komprimierter Sauerstoff 354  
Onnes, H. Kamerlingh und Keesom, W. H., Orthobare Mittel 481, Dampfspannung von  $H_2$  664  
Onnes, H. Kamerlingh und Mathias, E., Orthobare Kurve für Sauerstoff 485  
Onnes, H. Kamerlingh und Weber, S., Reibung von Flüssigkeiten 568  
Onnes, H. Kamerlingh, Dorsman, C. und Weber, S., Reibung von Flüssigkeiten 568  
Onnes, H. Kamerlingh, Mathias, E. und Crommelin, C. A., Orthobare Kurve des Argon 485  
Ostwald, W., Stoffklassen 16, Normalgewicht 41, Energie 56, Stoffbegriff 56, Perpetuum mobile 100, Dilatometer 471  
Ostwald, W. und Luther, R., Reibungsapparat 567, 568

## P

- Paissons, C. A. und Cook, S. S., Kompressibilität von Flüssigkeiten 506  
Pascal, Bl., Wahrscheinlichkeitsrechnung 212  
Patterson, Cripps und Whytlaw Gray, Orthobare Kurve von Xenon 485

- Pauli, W. E., Wärmeleitung der Gase 310  
Pedersen, P. O., Schwingende Flüssigkeitsstrahlen 626  
Peikins, W. H., Pyknometrie 470  
Pérot, A., Dichte gesättigter Dämpfe 645  
Perron, F. L. und Guyot, Ph. A., Tropfenmethode 624  
Petavel und Hutton, Druckofen 658  
Petit, A. Th., Gasausdehnungskoeffizient 355  
Petit, A. Th. und Dulong, P. L., Methode der kommunizierenden Röhren 514  
Pfaundler, L., Elektrische Methode für spezifische Wärmen 544, Messung von Dampfspannung 659  
Phillips, P., Reibung komprimierter Gase 431, Reibung komprimierter Flüssigkeiten 571, 590, 593  
Pictet, R., Gasverflüssigung 452  
Pictet, M., Explosionsmethode für spezifische Wärmen von Gasen 185, Spezifische Wärmen von Argon 240, Spezifische Wärmen von Gasen 260  
Piotrowski, G. und v. Helmholtz, H., Reibungsmethode mit Dampf 584  
Pionkiewicz, H., Reibung von Gasen 304  
Planck, M., Erhaltung der Energie 58, Entropieprinzip 83, Thermodynamisches Potential 155, Quantentheorie 150, 244, Statistische kinetische Auffassung der Entropie 260, Entropie und Gasesetz 280, Kern des Entropieprinzips 282  
Planck, R., Stickstoffdämpfe 430  
Plateau, J., Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 603  
Poissonville, J. L. M., Reibungsformel 302, 585, Reibung von Flüssigkeiten 559  
Poisson, S. D., Adiabatischer Vorgang 94  
Poncelet, J. V., Mechanische Arbeit 60  
Pringsheim, E. und Lummer, O., Spezifische Wärmen von Gasen 193  
Proust, J. L., Gesetz der konstanten Proportionen 21

## Q.

- Quincke, G., Spezifische Wärmen von Gasen 204, 206, Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 601, Flache Tropfen 625

## R

- Ramsay, W., Pyknometrie 472, Dichte gesättigter Dämpfe 645  
Ramsay, W. und Marshall, D., Verdampfungswärme 673

- Ramsay, W und Shields, J, Meß-  
apparat für Oberflächenspannung 619,  
Oberflächenspannung 627
- Ramsay, W und Travers, M W,  
Komprimierte Edelgase 354, Dampf-  
spannung von Argon, Krypton, Xenon  
664
- Ramsay, W und Young, S, Be-  
rührungswärme von Gasen  
431
- Reibung komprimierter Flüssigkeiten  
571
- Rankine, W J M, Dampfspannungs-  
formel 689
- Rappenecker, K, Reibung von  
Gasen 304
- Rauert, D und Bose, E, Reibungs-  
apparat 565
- Rayleigh, Lord, Knautsche Gastheorie  
70, Spitzenmanometer 321, Gasgesetz  
326, Äbtropfen 622, Schwingende Flus-  
sigkeitsstrahlen 626
- Réaumur, R A F de, Thermometrie  
27
- Regnault, H V, Spezifische Wärmen  
von Gasen 170, Gaskompression 334  
349, Spannkoeffizient der Gase  
355, Ausdehnungskoeffizient der Gase  
357 359, Spezifische Wärme kompri-  
mierter Gase 412, Kompressibilität von  
Flüssigkeiten 492, Methode der kom-  
municierenden Röhren 514 f, Spezif.  
Wärme vom Wasser 554, Dampfspan-  
nungsmessung 636, Siedeapparat 651,  
Wasserdampfspannung 662, Queck-  
silberdampfspannung 663, Dampfspan-  
nung flüssiger Gase 665, Konden-  
sationswärme 670, Verdampfungswärme  
673 676
- Reinhold, M, Reibung von Wasser  
586
- Renard, Th und Guye, Ph A, Meß-  
apparat für Oberflächenspannung 619
- Reynolds, O, Reibung von Gasen  
572
- Reynolds, O und H, Kalorie 64 555
- Richards, Th W, Atomgewichte 61,  
Kompressibilität von Quecksilber 501,  
Relative Kompressibilität 502
- Richards, Th W und Mathews,  
J H, Kondensationswärme 670
- Richards, Th W und Rowe, A W,  
Chemische Methode für spezifische  
Wärmen 546
- Richter, J B, Verbindungsgewichte 24
- Rivière, A, Caillottet, L und  
Colardeau, E, Quecksilberdampf-  
druck 663
- Roberts, J H, Reibung von Gasen  
304
- Robitzsch, M, Spezifische Wärmen  
von Alkalimetaldämpfen 206 240
- Robson, W G und Kuenen, J P,  
Dampfspannung von CO<sub>2</sub> 665
- Rodger, J W und Thorpe, T E,  
Reibungsapparat 564
- Röntgen, W C, Spezifische Wärmen  
von Gasen 193, Spezifische Wärme  
komprimierter Gase 427, Reibung von  
komprimiertem Wasser 568 587
- Röntgen, W C und Schneider,  
H, Kompressibilität von Flüssigkeiten  
493
- Röntgen, W C und Schneider, H,  
Messung der Oberflächenspannung 617
- Rohlf, E, Spezifische Wärmen von  
Gasen 206
- Roth, F, Komprimierte Gase 354, Iso-  
thermen der Kohlensäure 392
- Rotmianz, L, Reibung von flüssigem  
Schwefel 568 586
- Rotmianz, L und Nagornow, N,  
Verdampfungswärme 675
- Rowe, A W und Richards, Th W,  
Chemische Methode für spezifische  
Wärmen 546
- Rowland, H A, Kalorie 63, Mecha-  
nisches Wärmeäquivalent 63 53
- Rudberg, F, Gasausdehnungskoeffi-  
zient 355
- Rudge, W A D, Joule Thomson  
Effekt 406
- Rüchelin, G, Differentialkalorimeter  
546
- Rumford, B Thompson, Graf,  
Wärmemenge 60 62, Kondensations-  
wärme 670
- S.
- Sachs, J und Walburg, E, Reibung  
komprimierten Wassers 569 587
- Sackur, O, Entropiekonstanten von  
Gasen 281, Joule Thomson Effekt 398 f,  
Dampfspannung und Druck 643
- Sajontschewski, W, Hohe Dampf-  
spannungen 640
- Sarras, E, Kritische Daten 710
- Sarrau, E und Vieille, J, Zer-  
quetschungsmanometer 190
- Scheel, K und Heuse, W, Strö-  
mungsmethode für spezifische Wärme  
166, Spezifische Wärme von Helium  
240, Spezifische Wärme zweiatomiger  
Gase 263, Spitzenmanometer 321, Mac  
Leod'sches Manometer 325, Gasgesetz  
327, Wasserdampfspannung 640 662
- Scheel, K und Luther, R, Kalorie  
63
- Scheel, K und Thiesen, M, Wasser-  
dampfspannung 639 662

- Scheel, K., Thiesen, M. u. Dieselhorst, H., Methode der kommunizierenden Röhren 518
- Scheel, K., Thiesen, M. u. Sell, L., Se  
670
- Schleiermacher, A., Wärmeleitung der Gase 310
- Schneider, Fr. und Röntgen, W. C., Kompressibilität von Flüssigkeiten 493
- Schneider, H. und Röntgen, W. C., Messung der Oberflächenspannung 617
- Schultze, H. und Holborn, L., Gaskompression 348
- Schumann, O., Reibung von Dämpfen 302
- Schuster, A. und Gannon, W., Mechanisches Wärmeäquivalent 63, Elektrische Methode für spezifische Wärmen 541
- Schwarze, W., Wärmeleitung der Gase 312
- Séguin, A., Energieprinzip 6
- Sell, L., Thiesen, M. u. Scheel, K., Ausdehnung von Quecksilber 518
- Sentei, G., Travers, M. W. und Jaquerod, A., Dampfspannung von  $O_2$  604
- Shearer, J. S., Verdampfungswärme 676
- Shields, J. und Ramsay, W., Meßapparat für Oberflächenspannung 610, Oberflächenspannung 627
- Siedentopf, H., Oberflächenkrümmung 625
- Silbermann, J. T. u. Favie, P. A., Verdampfungswärme 676
- Slotte, K. F., Reibungsformel 585
- Smith, A. C., Verdampfungswärme 673
- Smith, A. und Menzies, A. W. C., Dampfspannungsmessung 637, Siedeapparate 650
- Smith und Zeleny, Dampfspannung von  $CO_2$  665
- Smoluchowski, M., Wärmeleitung ganz verdünnter Gase 320
- Soddy, F. und Berry, J., Wärmeleitung ganz verdünnter Gase 330
- Sorkau, W. P., Turbulenz 565, Turbulenz 320, Pyknometer 320
- Stas, J. S., Verbindungsgewichte 24, Atomgewichte 51 52
- Steele, B. D. und Mac Intosh, D., Reibung von Flüssigkeiten 568, Dampfspannung flüssiger Gase 604
- Steele, B. D., Mac Intosh, D. und Archibald, E. H., Dichte flüssiger Gase 486
- Stefan, J., Gasleitung 295, Wärmeleitung der Gase 308 310
- Steinwehr, H. v., Differentialkalkül 540
- Steudel, V., Reibung von Dämpfen 302
- Stevens, E. H., Spezifische Wärmen von Gasen 206
- Stöckle, Oberflächenkrümmung 625
- Stoel, L. M. J., Reibung von Flüssigkeiten 568
- Stokes, G. G., Reibung von Flüssigkeiten 569, Reibung aus Fallgeschwindigkeit 584
- Stoletow, Kritische Erscheinungen 705
- Stiazzati, E. und Baitoli, A., Kalorio 63 534
- Streckor, K., Spezifische Wärmen von Gasen 190 204
- Sturm, I. K. Fr. und Colladon, I. D., Kompressibilität von Flüssigkeiten 492
- Suchodski, W. A., Kompressibilität von Flüssigkeiten 493
- Sutherland, W., Stoßzahl 202, Reibung von Gasen 304
- Swann, W. F. G., Stromungsmethode für spezifische Wärme 160
- Swinne, R. und Walden, P., Apparat für Oberflächenspannung 618
- T  
Tammann, C. A., komprimierten Wassern 551
- Tammann, G. und Bünne, E., Dichte von Schmelzen 488
- Tammann, G. und Faust, O., Verschiebungselastizität von Flüssigkeiten 593
- Tammann, G. und Lauer, L., Verschiebungselastizität von Flüssigkeiten 593
- Tate, Th., Methode des Tropfengewichts 621
- Tate, Th. und Fairbairn, W., Dichte gesättigter Dämpfe 642
- Teichner, G., Kritische Daten 711.
- Ter Gaaian, G., Orthobare Mittel 481
- Thibaut, R., Relative spezifische Wärmen 169
- Thiesen, M., Spezifische Wärmen von Gasen 206, Manometer 323
- Thiesen, M. und Scheel, K., Wasserdampfspannung 639 662
- Thiesen, M., Scheel, K. und Dieselhorst, H., Methode der kommunizierenden Röhren 518
- Thiesen, M., Scheel, K. u. Sell, L., Ausdehnung von Quecksilber 518
- Thiloici, Gasverflüssigung 447, Ausdehnung flüssiger Gase 523

Thomson, J., Chemische Methode für spezifische Wärmen 546  
 Thoiry, T. E. und Rodger, J. W., Reibungsapparat 504  
 Timberg, H., Oberflächenspannung 625  
 Timmerzeiff, A., Gasreibung 301, Wärmeleitung ganz verdünnter Gase 330  
 Toepfer, A., Quecksilberluftpumpe 315  
 Traube, J., Tropfnummethode 624  
 Trautz, M., Kondensationswärme 673  
 Travers, M. W., Wasserstoffverflüssigung 462  
 Travers, M. W. und Jaquero, A., Dampfspannung von  $H_2$  664  
 Travers, M. W. und Ramsay, W., Komprimierte Edelgase 354, Dampfspannung von Argon, Krypton und Xenon 664  
 Travers, M. W., Sentei, G. und Jaquero, A., Dampfspannung von  $O_2$  664

#### U.

Uie, A., Dampfspannungsmessung 636  
 Kondensationswärme 670

#### V.

Valentiner, S., Spezifische Wärme komprimierter Gase 427  
 Vieille, J., Explosionsmethode für spezifische Wärmen von Gasen 185  
 Vieille, J. und Berthelot, M., Explosionsmethode für spezifische Wärmen von Gasen 185  
 Vieille, J. und Sarrau, E., Zerquetschungsmanometer 190  
 Villard, P., Orthobare Mittellinie 480  
 Visser, S. W. und Kuenen, J. P., Reibungsapparat 568  
 Vogel, E., Joule Thomson Effekt 402  
 Volkmann, P., Messung der Oberflächenspannung 620  
 Volle, Fr., Spezifische Wärmen von Gasen 182

#### W.

vander Waals, J. D., Kinetische Gastheorie 71, Zustandsgleichung für komprimierte Gase 365, Stoßzahl komprimierter Gase 379, Kapillaritätstheorie 617  
 Wachsmuth, J., Wärmeleitung der Gase 312  
 Waidner, C. W. und Buigeß, G. K., Schwefelsäureapparat 654  
 Waidner, C. W. und Mallory, Fr., Mechanisches Wärmeäquivalent 535

Walden, P. und Swinn, R., Apparat für Oberflächenspannung 618  
 Walburg, E., Kalorie 62, Reibung von Quecksilber 586  
 Warburg, E. und v. Babo, A., Reibung komprimierter  $CO_2$  568 370 588  
 Warburg, E. und Kündt, A., Spezif. Wärmen von Quecksilberdampf 203 240, Gasreibung 300 306, Wärmeleitung der Gase 310, Ganz verdünnte Gase 329  
 Warburg, E. und Sachs, J., Reibung komprimierten Wassers 569 587  
 v. Wartenberg, H., Reibungsapparat 569, Methode 659  
 Washburn, E. W. und Williams, G. Y., Reibungsapparat 567  
 Watcrston, J. J., Kinetische Gastheorie 70  
 Watt, J., Kondensationswärme 670  
 Weber, S., Dampfspannung von  $CO_2$  665  
 Weber, S. u. Kamerlingh Onnes, H., Reibung von Flüssigkeiten 668  
 Weber, S., Kamerlingh Onnes, H. und Dorsman, O., Reibung von Flüssigkeiten 568  
 Weber, W., Absoluter Maßsystem 16  
 Wehnelt, A. und Musclicau, Ch., Verdampfungsapparate 677  
 Weinberg, B., Oberflächenspannung 625  
 Wenz, W., Spezifische Wärmen von Alkalimetalldämpfen 206 210  
 Whatmough, Blasendruck 623  
 White, G. F. und Bingham, E. C., Reibungsapparat 564, Reibung von Wasser 586  
 Whithead & Co., Gaskompressoren 458  
 Whitlaw Gray, Patterson und Clapps, Orthobare Kurve des Xenon 485  
 Wiedemann, E., Spezifische Wärme von Gasen 175  
 Wilhelm, L., Kapillartzug 623  
 Wilp, J., Messung kinetischer Daten 711  
 Willets, F. A., Reibungsapparat 565  
 Williams, G. Y. und Washburn, E. W., Reibung von Flüssigkeiten 568  
 Winkelm, J., Reibung von Gasen 310, Komprimiertes Äthylengas 354  
 Witkowski, A. W., Gaskompression 344, Komprimierter Wasserstoff 373, Komprimierte Luft 374, Spannungs-koeffizient komprimierter Gase 359 360, Spezifische Wärme komprimierter Gase 415 423 430  
 Wohl, A. und Losanitsch, M. S., Vakuum mit Kohlepulver 320, Manometer 326  
 Wollaston, W., Gesetz der multiplen Proportionen 22

Worthing, A G, Spezifische Wärme komprimierter Gase 430	440, Orthobare Mittelwerte 481, Dichte gesättigter Dampfe 645
Wroblewski, S v, Gaskompression 344, Komprimierter Wasserstoff 354, Gasverflüssigung 454, Dampfspannung von $O_2$ 664	Young, S und Ramsay, W, Bestimmung orthobarer Dichten 472 f, Dampfspannung 473
Wüllner, A, Spezifische Wärmen von Gasen 204	662, Quecksilberdampfspannung 663, Bromdampfspannung 664
Wüllner, A und Götlihan, O, Wasserdampfspannung 662	Young, Th, Energie 54, Oberflächenspannung von Flüssigkeiten 600
Y	
Young, F B, Kritische Erscheinungen 698	Zehndor, L, Quecksilberfallpumpe 320
Young, S, Isothermen des Isopentans	Zeleny und Smith, Dampfspannung von $CO_2$ 665
	Zemplén, G, Gasleitung 300